

# 半導体実装におけるはんだ材料用金属粉末表面の化学反応に関する研究

著者	川? 浩由
発行年	2016-03
その他のタイトル	Studies on Surface Chemical Reaction of Metal Powder for Soldering in Packaging Technology
学位授与年度	平成27年度
学位授与番号	17104甲工第417号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/5705">http://hdl.handle.net/10228/5705</a>

半導体実装におけるはんだ材料用  
金属粉末表面の  
化学反応に関する研究

平成28年3月

川崎 浩由

# 目次

第1章 序論.....	6
1-1 はじめに .....	7
1-2 半導体実装におけるはんだ付け技術とはんだ材料 .....	8
1-3 はんだ組成の推移 .....	12
1-4 3D 半導体実装技術 .....	15
1-5 ソフトエラーと低 $\alpha$ 線量はんだ材料 .....	16
1-6 本研究の目的と構成 .....	18
参考文献 .....	20
第2章 鋳体被膜形成インジウムボールとその形状変化 .....	21
2-1 諸言 .....	22
2-2 鋳体被膜形成インジウムボールの作製とはんだ物性評価 .....	24
2-2-1 諸言 .....	24
2-2-2 鋳体被膜形成インジウムボールの作製 .....	26
2-2-3 鋳体被膜形成インジウムボールのSEM 像観察 .....	26
2-2-4 鋳体被膜形成インジウムボールの質量分析 .....	29
2-2-5 鋳体被膜形成インジウムボールのはんだ濡れ広がり性評価 .....	33
2-2-6 まとめ .....	34
2-3 鋳体被膜形成インジウムボールの形状変化 .....	35
2-3-1 諸言 .....	35
2-3-2 八面体インジウム粉末の作製とSEM 像観察 .....	35
2-3-3 インジウム粉末の形状変化の時間依存性 .....	35
2-3-4 インジウム粉末の形状変化の溶剤依存性 .....	37
2-3-5 インジウム粉末の形状変化のメカニズム .....	39

2-3-6	八面体インジウム粉末のFIB-SIM 像観察 .....	41
2-3-7	八面体インジウム粉末のSEM-EBSP 観察 .....	43
2-3-8	八面体インジウム粉末のPXRD 測定 .....	43
2-3-9	八面体インジウム粉末処理液の質量分析 .....	44
2-3-10	まとめ .....	44
2-4	まとめ .....	45
	参考文献 .....	46
<b>第3章</b>	<b>PoP用スペーサー銅ボールのセルフアライメント性制御 .....</b>	<b>47</b>
3-1	諸言 .....	48
3-2	銅ボールの酸化状態制御とセルフアライメント性 .....	52
3-2-1	諸言 .....	52
3-2-2	銅ボールのセルフアライメント性の数値化 .....	52
3-2-3	銅ボールの酸化膜厚とセルフアライメント性 .....	55
3-2-4	銅ボールの色彩値と酸化膜厚およびセルフアライメント性の 相関性 .....	56
3-2-5	まとめ .....	61
3-3	有機無機コーティング銅ボールのセルフアライメント性 .....	62
3-3-1	諸言 .....	62
3-3-2	銅電極の表面処理と処理方法 .....	63
3-3-3	Cu-OSP ボールおよび実装サンプルの作製 .....	65
3-3-4	無電解銀めっき銅ボールおよび実装サンプルの作製 .....	65
3-3-5	Cu-OSP ボールおよび無電解銀メッキ銅ボールの セルフアライメント性と耐熱性 .....	65
3-3-6	まとめ .....	71
3-4	まとめ .....	72

参考文献 .....	73
<b>第4章 ソフトエラー対策と次世代実装用低<math>\alpha</math>線量材料 .....</b>	<b>74</b>
4-1 諸言 .....	75
4-1-1 諸言 .....	75
4-1-2 ソフトエラーと次世代実装 .....	75
4-1-3 $\alpha$ 線量測定方法の発展 .....	77
4-1-4 はんだ材料の低 $\alpha$ 線量材料化 .....	87
4-1-5 材料 $\alpha$ 線量の経時変化 .....	87
4-1-6 次世代実装と低 $\alpha$ 線量材料 .....	88
4-2 次世代実装用銅ボールの低 $\alpha$ 線量化 .....	89
4-2-1 諸言 .....	89
4-2-2 高純度銅地金を用いた銅ボールの作製 .....	89
4-2-3 低 $\alpha$ 線量銅ボールの設計ストラテジー(1) .....	91
4-2-4 低 $\alpha$ 線量銅ボールの作製 .....	93
4-2-5 低 $\alpha$ 線量銅ボールの設計ストラテジー(2) .....	96
4-2-6 通常純度銅ボールの $\alpha$ 線量測定 .....	96
4-2-7 まとめ .....	100
4-3 次世代実装用低 $\alpha$ 線量レベルの $\alpha$ 線量測定 .....	101
4-3-1 諸言 .....	101
4-3-2 錫地金 $\alpha$ 線量の加速試験と $\alpha$ 線検出機構による検出挙動 の相違 .....	102
4-3-3 放射性サンプルとエネルギー損失 .....	103
4-3-4 装置間における $\alpha$ 線量検出効率効率比のエネルギー依存性 .....	106
4-3-5 まとめ .....	110
4-4 まとめ .....	111

参考文献 .....	112
第5章 総括 .....	113
5-1 本研究のまとめ .....	114
5-2 今後の課題と展望 .....	115
研究業績 .....	116
謝辞 .....	127

# 第1章

## 序論

# 第1章 序論

## 1-1 はじめに

20世紀後半からエレクトロニクス産業はめざましい発展をとげ、電子機器は生活のあらゆる分野に取り入れられ活躍している。たとえば家庭には、TV、ラジオ、洗濯機、携帯電話、電子制御の自動車が普及し、工場では、Factory Automation による電子制御の産業機器(ロボット)が導入され、物流・情報・金融管理の分野では、コンピューターの導入がすすんでいる。「情報革命」と呼ばれるコンピューター、通信・情報機器の生産が飛躍的に伸びて、現在ではスマートフォン、そしてウェアラブルデバイスの登場を機に、IoT (Internet of Things)に代表されるコンピューターや通信機器に限定されず、あらゆる生活空間上の物体に通信機能をもたせ、それらの物体と通信デバイスの相互通信社会が発展している。

このような変化に伴い、通信機器の高機能化・高密度化・小型化などの発達 は不可避であり、はんだ組成や実装技術を向上されることが検討されてきたが、これらのみでは実現できないレベルの次世代の半導体実装が要求されている。そこで単一材料ではなく複合材料が盛んに研究されている。単一金属では実現できない物性を2種以上の金属の混合材料、積層構造材料をナノオーダーからミクロンオーダーで制御して複合化することで、不可能とされる物性を実現できる。また金属では不可能であっても、同じくナノオーダーからミクロンオーダーで制御して有機物のコーティングを行うことで、金属同等に取り扱える一方で、全く従来と異なる物性さえ示す複合材料を具現化できる。このように、これまでの金属粉体技術、めっき技術、コーティング技術などの研究を基盤に、これらを半導体産業で求められるファインスケールまで制御して応用することで、新材料・新工法の研究が盛んに報告されている。

今後はさらなる高機能化・高密度化・小型化に対応しつつ、はんだ接合信頼性を向上させることが求められる。そのためにも各種複合材料の複合化技術、とりわけその反応性に大きく寄与する最表面の加工および制御技術を開発することが極めて重要となる。

本章では、本研究の背景となる半導体実装におけるはんだ付け技術とはんだ材料を述べ(1-2)、さらにこの実装技術に伴うはんだ組成の推移(1-3)、また昨今の実装技術の中でも盛んに議論される3D 半導体実装技術(1-4)、ファインピッチ化によるソフトエラーと低 $\alpha$ 線材料の使用(1-5)、最後に本研究の意義や学術的および工業的有用性を明確にし、本研究の目的と本論文の構成を簡単に示した。



## 1-2 半導体実装におけるはんだ付け技術とはんだ材料

はんだとははんだ付けに用いる融点 $450^{\circ}\text{C}$ 未満の融点をもつろう接用加材と呼ばれる。エレクトロニクスの分野において、電子部品の組み立て、基板との接合にはんだを用いる。基板の電極の金属に対して、はんだとの金属間化合物を形成しながら濡れ広がることで(図1-1)、電気的接合と機械的な接合を実現できる。この金属間化合物はInterMetallic Compound (IMC)と呼ばれる。を次の節で詳細を記載するが、はんだ合金組成は長くに渡り Sn-Pb 系はんだが使用され、最近では環境保護の観点から Pb フリーはんだが現在使用されている。

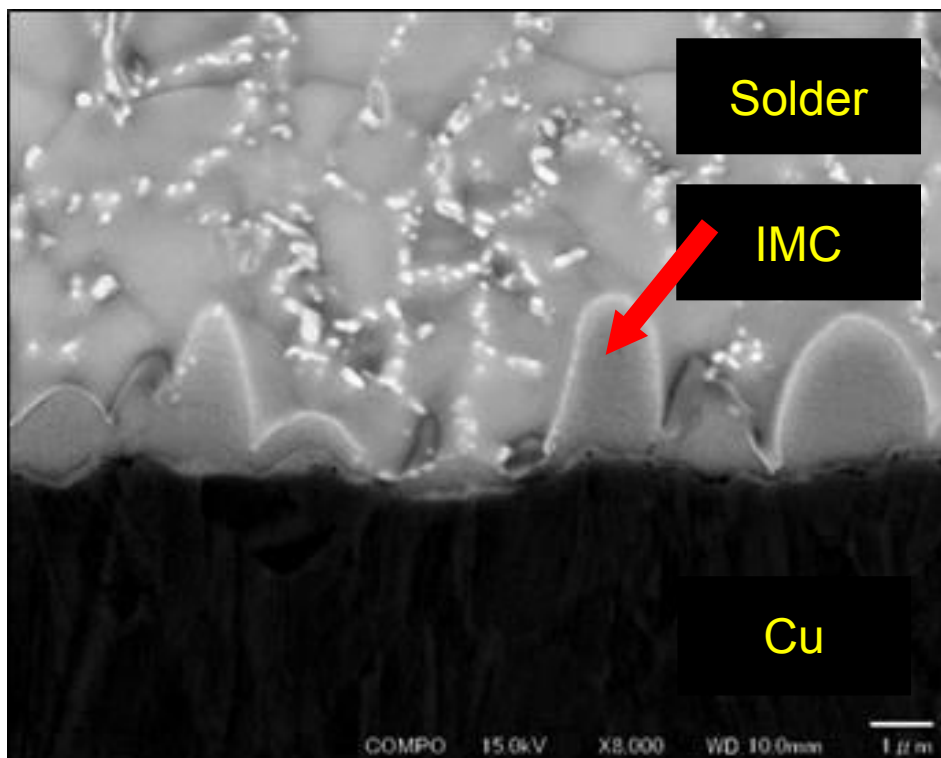


図1-1 はんだ材料の銅電極上での濡れ広がり と IMC 形成

エレクトロニクス分野でも、本研究で着目する半導体分野では非常に微小なはんだ接合が求められる。その際はんだボール(sphere)とフラックス(flux)、ペースト(paste)、はんだめっき(plating)などによりリフロー法にて実装される。これらの詳細は後に詳しく記載する。中でもはんだボールやはんだペーストでははんだの金属粉末を用いる実装方法である。半導体に限らず、その他家電用等の大型の基板のはんだ付けでは、フロー式にて棒はんだ等を使用したり、マニュアルでのやり入りはんだでの実装などもある。(図1-2)

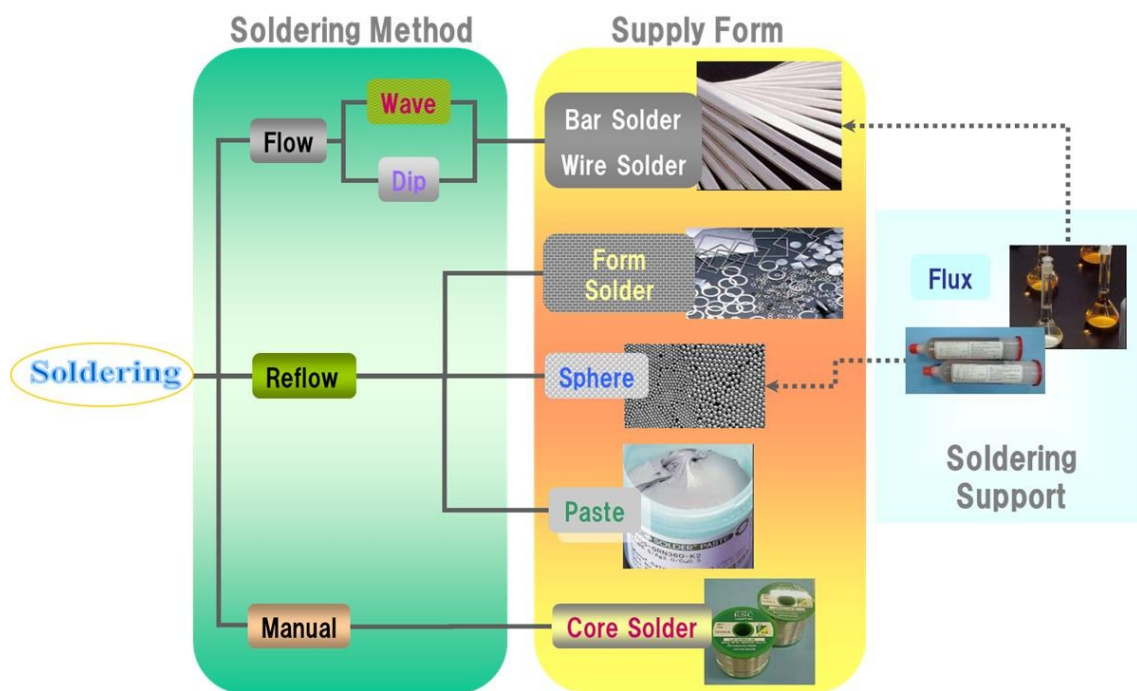


図 1－2 はんだ付け方法とはんだ材料形態

半導体実装用材料について詳細を示す。まずフラックスとは、はんだ付けを行うに際して、金属酸化物を除去する機能を有す。金属間化合物を形成するためには、金属酸化物を取り除かなければならない。そこでフラックスを用いることで良好なはんだ接合が可能となる。フラックスはロジン系であれば主剤となるロジン、変性ロジン、合成樹脂等が用いられる。はんだ付け時に軟化して電極表面を濡らしながら覆うことができるためはんだ付けに適した材料である。しかしこれのみでは酸化膜を除去する十分な活性がないため、活性剤が添加される。有機酸、有機酸アミン塩、アミン、アミンハロゲン化水素塩、ハロゲン化化合物など多岐に渡る。ハロゲン化合物は環境保護の観点から、ハロゲンフリーが求められる場合もある。これらがはんだ表面の金属酸化物と反応して除去することができる。中和により金属酸化物と塩を形成して拡散したり、金属酸化物を還元して酸化していない金属に戻す機構が用いられる。ここまでの2つでは固体や高粘度液体となるため溶剤により作業性の良い粘度に調整される。はんだ付け温度で揮発しない高沸点溶剤が一般的に用いられるが、揮発成分を多くすることではんだ付け後の残渣量が減らすことができ、逆に揮発成分を少なくすることで残渣とし、リフロー炉の汚染を防止できる。その他界面活性剤により表面張力を整えたり、チキソ剤によりチキソトロピーを付与したり、着




色剤など各種添加剤が添加される。

次にはんだボール、はんだパウダーに関してである。どちらもはんだの球状粉末が一般的に用いられる。はんだボールは比較的大径の粉末であり、球径は大きいもので300  $\mu\text{m}$ から1000  $\mu\text{m}$ 、小さいもので数十  $\mu\text{m}$ から100  $\mu\text{m}$ 程度である。それ1個ではんだ付けされたはんだバンプを形成する。それが故に全粒子がほぼ同じ体積となることが理想である。そのため粒度分布(球径分布)がはんだパウダーに比べて狭いものとなる。これをはんだ付けする際にフラックスを併用して酸化膜を除去する。一方ではんだパウダーは、はんだペーストとして使用される。はんだペーストとは、はんだパウダーとフラックスを混合しクリーム状の材料である。このはんだペーストをメタルマスクを用いて印刷するなどしてはんだ成分とフラックス成分が一定量電極上に供給できる。このような使用方法であるため、はんだパウダーの粒径は非常に小さく、数  $\mu\text{m}$ オーダーのものもある。また大径のものでも160  $\mu\text{m}$ 程度である。そして粉末1個毎の体積が若干異なっても問題ないため、粒度分布は広くなる。はんだペーストは非常に安価で多元系合金にも対応しやすいが、ファインピッチにおいて印刷性が悪い。そのためファインピッチにおいて、装置などの初期投資としてコスト高ではあるものの、はんだボールとフラックスの方法が用いられる。

はんだの金属粉末を用いないはんだ付け方法としてめっき工法もある。はんだ成分の溶解した水溶液にて、電気めっきによりはんだめっきを形成する。この方法であれば、極めて微小なはんだ付けも可能となるが、初期投資としてのコストが極めて高価である。またはんだボールやはんだパウダーでは多元系合金への対応が容易であったが、めっきでは1元素の添加により最適なめっき条件が大きく変化する。このような特性の違いを企業ごとに駆使している。(表1-1)

以上のように実装方法に適したはんだ材料、またその方法を選択する必要がある。

表 1-1 半導体実装におけるはんだ付け方法と材料

工 法				
	ペースト	はんだボール &フラックス / ペースト		めっき
イニシャル コスト	極めて安価	やや高価	やや高価	極めて高価
ランニング コスト	安価	比較的安価	比較的安価	一般的
多元系 合金対応	容易	極めて容易	容易	困難
ファイン ピッチ	困難	比較的可能	比較的可能	可能

### 1-3 はんだ組成の推移<sup>1, 2</sup>

はんだの歴史は古く、紀元前 3000 年以前には Sn-Cu または Sn-Ag はんだにより銅製の食器(ボウル)に銀製の取っ手のはんだ付けされていると言われている。後に記す Sn-Pb はんだが長い期間使用されてきたが、当時は環境保護の観点から鉛フリーはんだを使用したわけではなく、当時は鉛が希少金属であったためである。このように 5000 年以上前からのはんだ付け技術が存在していた。さらに、紀元前 350 年頃に水道の鉛配管が Sn-Pb 系はんだであったことが記されている。

その後長くに渡り、Sn-Pb はんだが融点が低く作業性が良好、かつ接合信頼性が高く、さらに安価という利便性の高い材料がエレクトロニクス分野も含め使用されてきた。代表組成としては SnPb 共晶の Sn-37Pb である。しかしながら酸性雨などによる鉛の溶解などから、環境問題として鉛の使用が問題視されるようになった。そして 2006 年に欧州連合諸国で一斉に鉛はんだの規制が開始された。そこで鉛フリーはんだとして実用化されたのが Sn-Ag-Cu 系(SAC 系)はんだであり、なかでも Sn-3.0Ag-0.5Cu のはんだ合金が標準化され、今現在でも使用されている。但し Sn-37Pb の融点 183℃に比べて、Sn-3.0Ag-0.5Cu の 217℃という融点が当初は問題ではあった。

2000 年頃の SAC 系はんだ開発時は Ag の地金相場が比較的安価であった。しかしながら近年は工業的な活用、さらには資産として各種希少金属が着目され、Ag の地金相場も上昇している。そこで信頼性が許容される範囲において低銀化(例えば Sn-1.0Ag-0.5Cu)、用途によっては無銀化(例えば Sn-0.7Cu)することでコストダウンしている部品もある。しかし無銀化によって融点がさらに高くなってしまい Sn-0.7Cu の融点 227℃という高融点化は、基板の薄型化による耐熱性の低下と相性が悪く、用途が限定されてしまう。

電子部品そのものの高密度化・小型化がより一層進む今日では、基板の耐熱性の低下に対応するために低温はんだ組成が活用されている。これは省エネの観点からも低温実装ができることは利点がある。代表組成としては Sn-In 系や Sn-Bi 系が挙げられる。Sn-In 系は接合信頼性も高く、共晶の Sn-52In の融点は 117℃と極めて低い。しかしながらインジウムはレアメタルであり、はんだ合金の半分以上がインジウムである場合は極めて高価なものになってしまう。また供給安定性の観点からも不安が残る。一方で Sn-Bi 系は共晶組成である Sn-58Bi の融点は 139℃と低く、なおかつコストも比較的安価である。しかしながらこの合金は脆く、接合信頼性の観点から使用できる用途が限定されてしまう。(表 1-2)

ここでは各種添加元素や用途に特化したはんだ組成を割愛し、シンプルな組成の推移のみを記述した。そして将来的には低温はんだを含め、代表的な組成

を標準として各企業が共通して使用するのではなく、その企業の電子部品ごとに強化したい物性値に特化した添加物等により最適化された、複雑なはんだ組成のはんだ付け部品の搭載が予測される。

表1－2 はんだ組成の推移

はんだ組成 (共晶等)はんだ融点	Sn-Pb系 183℃ *Sn-37Pb 安価	Sn-Ag-Cu系 217℃ *Sn-3Ag-0.5Cu 比較的高価	Sn-Cu系 227℃ *Sn-0.7Cu 安価	Sn-In系 117℃ *Sn-52In 非常に高価	Sn-Bi系 138℃ *Sn-58Bi 比較的安価
コスト					
特徴	安価で信頼性も高いが Pb-free化により用途が 限定される。	Pb-free化以後の 標準組成	融点が高く、 接合信頼性 は比較的低い	低温組成 であるが高価。 やわらかい物性 が特徴	低温組成 であるが脆く 接合信頼性が 低い

#### 1-4 3D 半導体実装技術

最近の半導体実装技術で着目されるのは、3D 半導体実装技術である。イラスト図を図1-3に示す。従来の水平方向に拡張していた実装方法を、3次元集積化により垂直方向の配線とすることで配線長が短くなり、通信処理も早くなるため、高機能化が実現可能である。もちろん高密度化や小型化といった魅力もある。その構造はPoP(Package-on-Package),TSV(Through-silicon Via)などが有名であるが、詳細は第3章にて述べる。

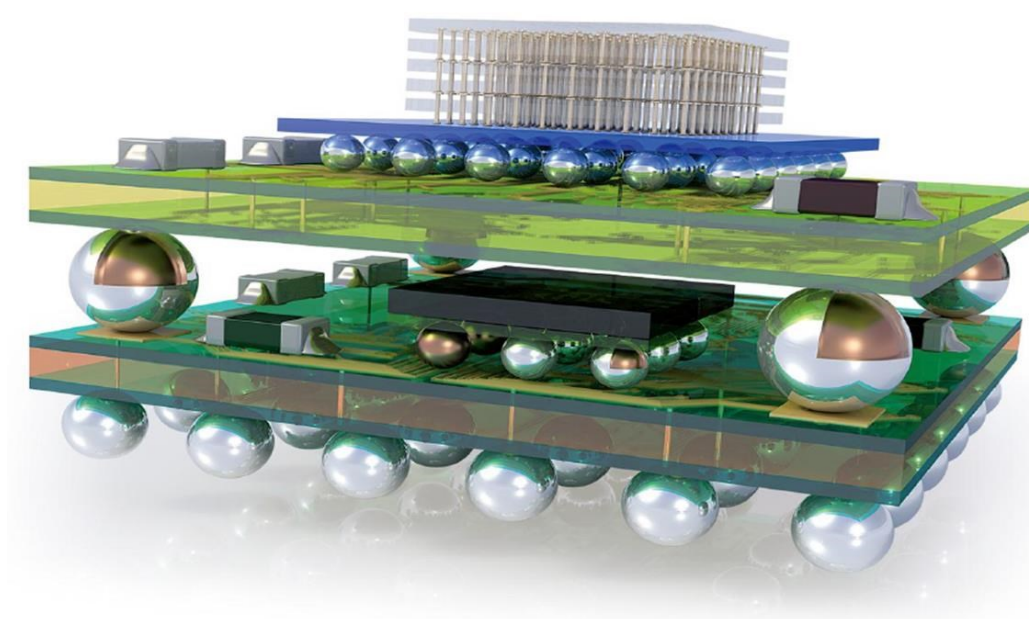


図1-3 3D実装のイラスト図



#### 1-5 ソフトエラーと低 $\alpha$ 線量はんだ材料

かつてのワイヤーボンディングによる実装方法がフリップチップとなり、メモリーセルの記憶情報の書き換えが発生する”ソフトエラー”と呼ばれる不良が1978年に報告された。<sup>3</sup> 部品の破損といった修復不能なエラーではなく、通常通り機能するチップであっても一時的に記憶の書き換えが起こるという当初原因不明のものであった。これは当時 Sn-Pb はんだの不純物から発生する $\alpha$ 線が原因であった。 $\alpha$ 線の強い電離作用によりメモリーセル中に電子データのエラーが発生してしまう。またその後、1979年に宇宙線によるソフトエラーの発生も報告された。<sup>4</sup>

実際に $\alpha$ 線を放射する不純物は、安定な $^{206}\text{Pb}$ と放射性同位体の関係にあるウラン系列の物質である。中でも $^{210}\text{Po}$ は半減期約139日であり、特に問題視されている。半減期が1秒程度であれば速やかに崩壊して次の同位体へと変化する。一方で半減期が $^{238}\text{U}$ のように $10^9$ 年オーダーの長期間を要するものであれば、不純物レベルで十分に取り除けば問題とならない。数か月程度で $\alpha$ 崩壊する $^{210}\text{Po}$ 独特の問題である。さらに $^{210}\text{Po}$ はSn中のPo不純物中に含有されるが、それ以上に危惧されるのが $^{214}\text{Pb}$ 、 $^{214}\text{Bi}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{210}\text{Bi}$ が崩壊することで $^{210}\text{Po}$ と壊変するため、はんだ組成中または不純物中のPb, Biに含まれる放射性同位体の存在である。そのため当初のSn-Pbはんだでは極低 $\alpha$ 線量化することが困難とされてきた。図1-4に示すウラン系列のような元素群は、全てppmオーダー、とりわけU、Thはppbオーダーで取り除くことが理想である。

# ウラン系列

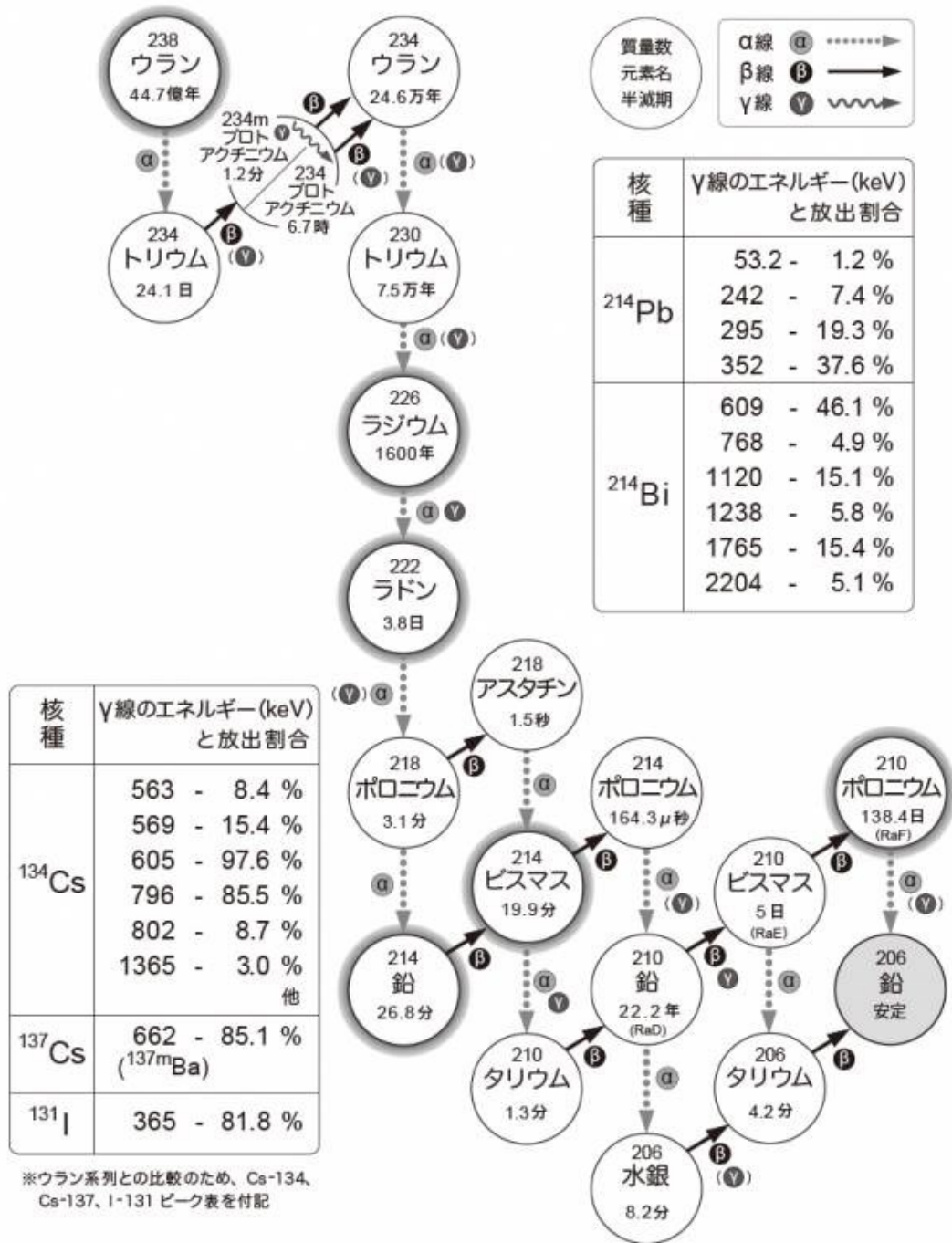


図1-4 ウラン系列

(引用元 : [http://kodomira.com/learn\\_radiation/entry-9284.html](http://kodomira.com/learn_radiation/entry-9284.html))

近年のPbフリー化に伴い、低 $\alpha$ 線量化は実現しやすいものとなってきた。一般にSn、Ag、Cuそれぞれの金属地金を99.9999%(6N)といった高純度材料にすることで低 $\alpha$ 線量化できる。材料メーカーでは $\alpha$ 線量を示す単位cph/cm<sup>2</sup>(1cm<sup>2</sup>あたりに1時間あたりに放射される $\alpha$ 線量、count-per-hourよりcphと略記される)で表され、0.0200 cph/cm<sup>2</sup>(例えば千住金属工業(株)ではLAS G1グレード)、0.0100 cph/cm<sup>2</sup>(例えば千住金属工業(株)ではLAS G1グレード)、0.0050 cph/cm<sup>2</sup>(例えば千住金属工業(株)ではLAS G3グレード)、0.0020 cph/cm<sup>2</sup>(例えば千住金属工業(株)ではLAS G4グレード)<sup>5</sup>など低 $\alpha$ 線量材料に求められる $\alpha$ 線量規格はますます低 $\alpha$ 線量化が進み、昨今では0.0010 cph/cm<sup>2</sup>、すなわち1cm<sup>2</sup>あたりに100時間で1アルファ粒子しか発生しない材料が求められつつある。

空気中からのコンタミや、製造ライン中に低 $\alpha$ 線量化していない材料が流れるのみで $\alpha$ 線量は容易に上昇してしまうため、徹底した管理・測定技術が求められる。いわゆる測定環境のコンタミで材料 $\alpha$ 線量を測定できないことも大いに起こりうる。

#### 1-6 本研究の目的と構成

前節までに述べたように半導体実装におけるはんだ付け技術は、はんだ材料の変化、実装方法の変化、さらにはソフトエラーなどの新しい課題に直面している。そこでこれらを表面化学反応に着目した表面改質や複合材料の形成によって従来では実現不可能とされた物性の材料具現化に向けて研究を行った。

本論文は次のように構成されている。

第2章では、低温はんだとして知られるSn-In系はんだの中でも、とりわけインジウムのやわらかい物性を強調させたインジウム100%のはんだ材料に着目した。これを錯体被膜形成により単分散状態を保持し、さらにその粉末の形状を変化させることを試みた。

第3章では、3D半導体実装における厳密なスタンドオフ高さを可能とする銅ボールを用いた半導体実装に着目した。セルフアライメント性を損ないやすい銅ボールの表面状態を管理することで半導体実装における不良をなくし、さらに管理レベルをより緩和させても十分不良が発生しない、有機または無機コーティングを行った銅ボールを3D半導体実装材料として評価した。

第4章では、半導体チップ近接材料の低 $\alpha$ 線量化において、実装方法の変化、そして $\alpha$ 線量の検出方法の厳密化に着目した。3D実装において、チップ近接の銅ボールは低 $\alpha$ 線量化が求められる。銅ボールとしての物性を損なわず低 $\alpha$ 線量化を検討した。さらに極低 $\alpha$ 線量の測定を可能とするために検出機構の異

なる方法が推進されているが、現行の測定方法との検出挙動の違いと検出結果による解析方法を検討した。

第5章では、総括として各章毎の結言を示し、さらに本研究についての今後の課題と展望について述べた。

## 参考文献

1. 菅沼克昭編著, 鉛フリーはんだ技術・材料ハンドブック, 工業調査会, 2007
2. マイクロ接合・実装技術編集委員会監修, マイクロ接合・実装技術, 産業技術サービスセンター, 2012
3. T. C. May and M. H. Woods, Alpha-particle-induced Soft Errors in Dynamic Memories, Electron Devices, IEEE Trans., Vol. 26, pp.2-9, 1979
4. J. F. Ziegler and W. A. Lanford, Effect of Cosmic Rays on Computer Memories, SCIENCE, Vol. 206, pp776-788, 1979
5. [Online]. Available: <http://www.senju-m.co.jp/>

## 第2章

# 錯体被膜形成インジウム ボールとその形状変化

## 第2章 錯体被膜形成インジウムボールとその形状変化

### 2-1 諸言

低温はんだとして知られる Sn-In 系はんだは、環境保護の観点からの Pb フリーはんだ組成の展開の中でも<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>、インジウム特有のやわらかい性質が特徴である。低温はんだ組成としての Sn-Bi 系はんだとの大きな違いはこの点であり Sn-Bi 系は脆い物性が信頼性に悪い影響を与えやすい因子である。<sup>6, 7, 8, 9</sup> はんだ接合でもそのやわらかい性質が求められるケースもあるが、とりわけ医療・宇宙・航空・原子力といったコスト以上に信頼性が最重視される分野では、インジウムが高価であっても、このやわらかい物性を最大限に引き出すためにインジウム 100%のはんだ材料が求められる。今回インジウム 100%の球状粉末であるインジウムボールを作製すると、その極めてやわらかい性質故に、粉末間で凝集して2次粒子を形成してしまうことがわかった。(図2-1)インジウムボールは単分散でなければはんだボールとして当然利用できない。

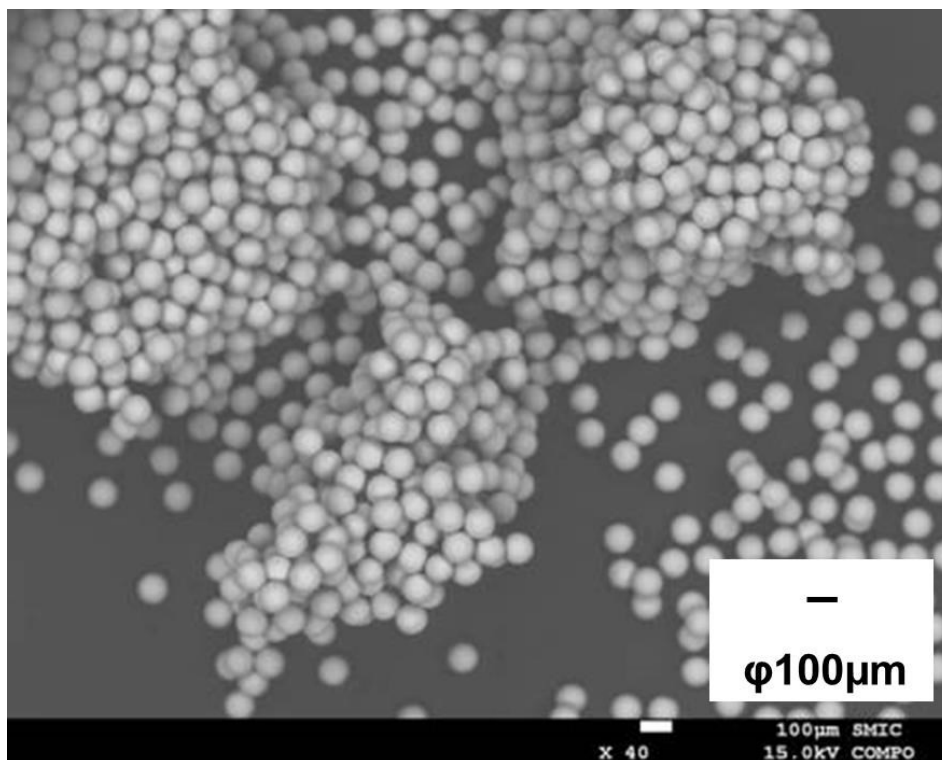


図2-1 凝集したインジウムボールのSEM像

そこで今回、はんだ付けの際に除去される錯体被膜を形成することでインジウムボールの表面被膜のみ硬度を上げて取扱いやすくし、はんだバンプ形成後は無処理インジウムボールと同じインジウムバンプを形成可能な、凝集しないインジウムボールを作製することとした。さらにこのインジウムボールをはんだボールとして使用できるか、濡れ広がり性の評価を行った。

さらにその検討のなかで、インジウムボールを溶剤中で超音波照射により分散しようとする、インジウムボールは八面体粉末に形状変化することがわかった。(図2-2)従来インジウム粉末の形状変化は、いくつか報告例があるものの、それらはインジウムイオン溶液からの還元で単結晶を形成できる非常に小さなナノパーティクルの研究がなされてきた。<sup>10</sup> 今回ミクロンオーダーという比較的大きな球状金属粉末を、溶解すること無しに八面体形状に変化させるという、過去に報告のない金属インジウムにおけるミクロンパーティクルのモルフォロジーの研究として追及することとした。

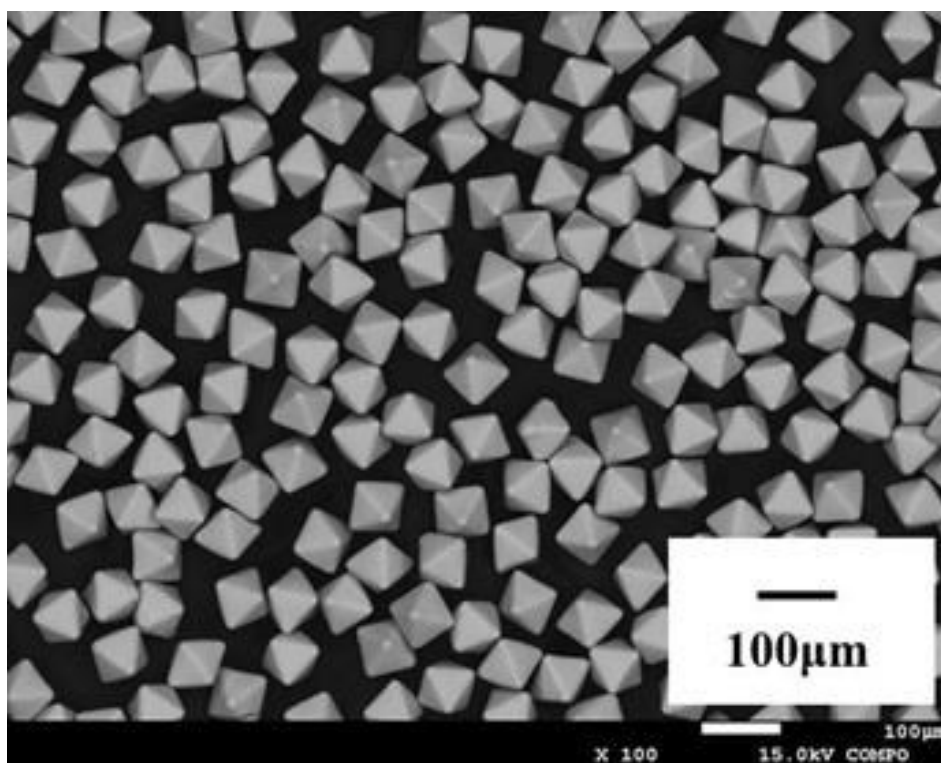


図2-2 インジウム八面体粉末のSEM像



## 2-2 鋳体被膜形成インジウムボールの作製とはんだ物性評価

### 2-2-1 諸言

本節では、凝集するインジウムボールを鋳体被膜形成により単分散化させることを目的とする。前節にて示したインジウムボールの拡大して SEM 像を観察すると圧着していることがわかる。(図2-3)インジウムボールは熔融インジウム液滴を表面張力により球状化、その後冷却して球状粉末を形成するため、冷却時に球状粉末間で接触するとつながったヒョウタン型の溶着粉末を形成する。一方で SEM 像で観察された凝集粉末はインジウムボールがそれぞれ形成された後に凝集していることがわかるため圧着粉末であるといえる。この場合、造球条件でなく、造球後の保管状態を変更する必要がある。

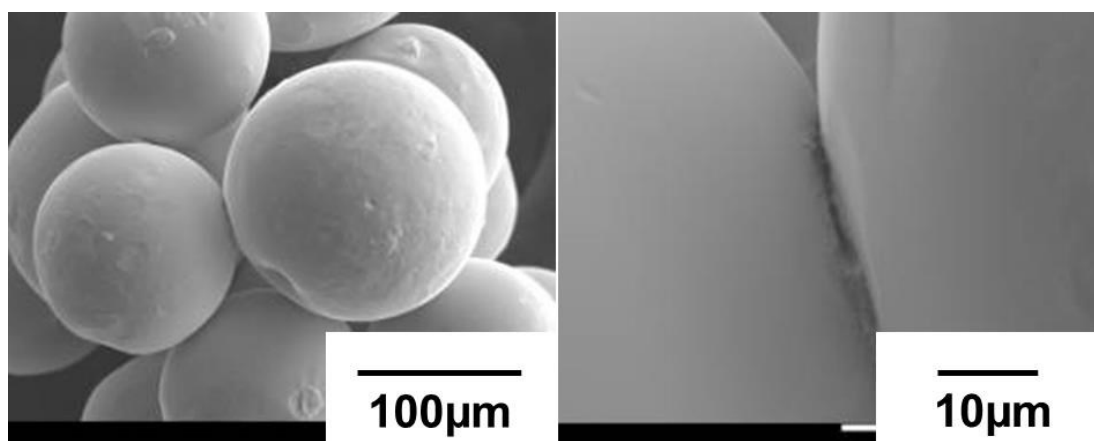


図2-3 インジウムボール凝集体の拡大 SEM 像

そこで今回の現象を考えると、インジウムのやわらかさからボール間で圧着し、ミクロな視点では In-In 結合、または酸化被膜も含めて In-O-In 結合が形成していると考えられる。(図2-4a)そこで再表面に鋳体被膜を形成することで、一般的な鋳体は結晶性が高く、硬い性質を示すため、表面のみ高硬度となって圧着が阻害できると考えられる。(図2-4b)さらに、そのキレートをはんだ付け用フラックスで用いられるような成分にすることで、はんだ付け中にフラックスに溶解して、はんだ付け性に悪影響を及ぼさないことが期待される。

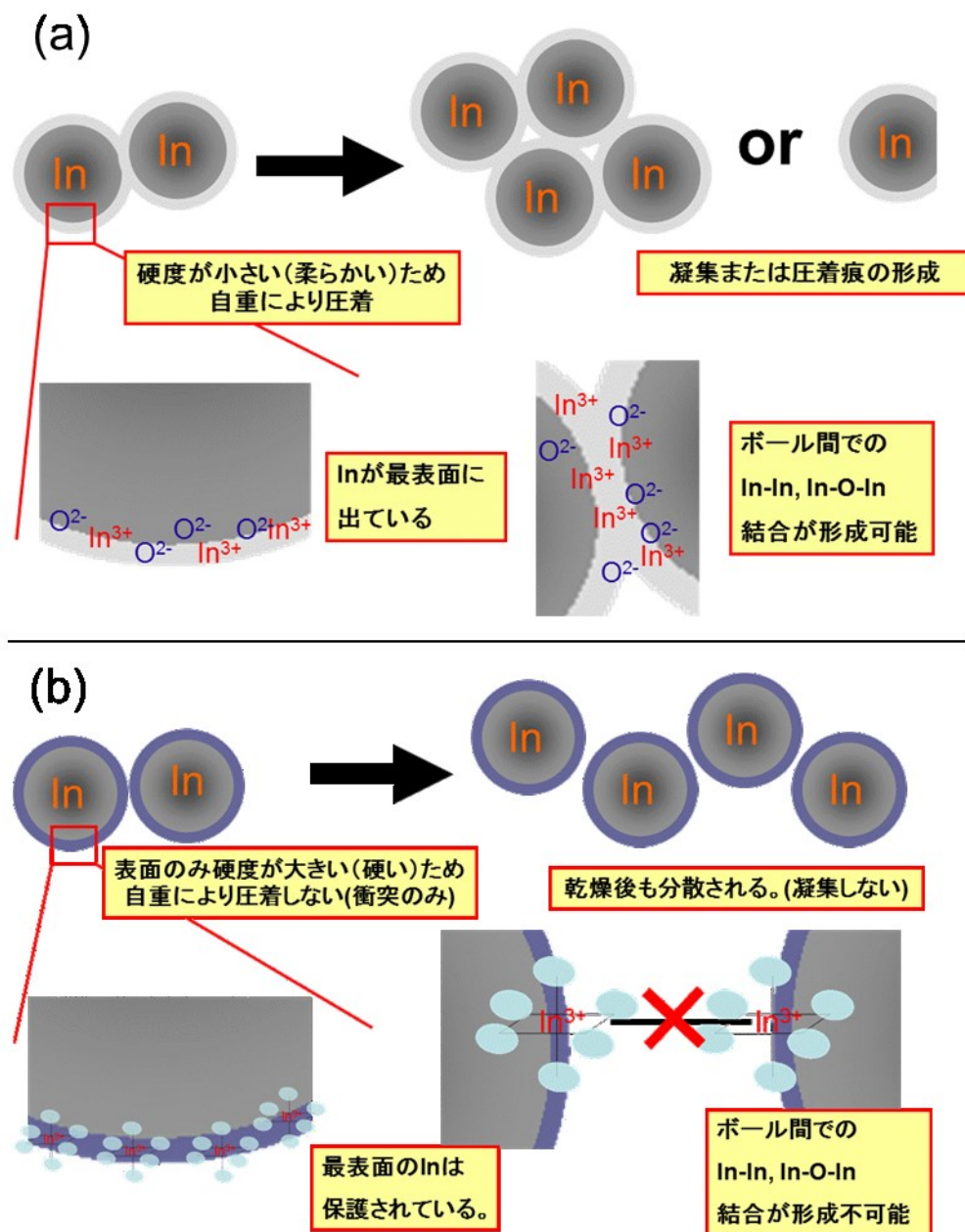


図2-4 インジウムボールの凝集メカニズムと犠牲被膜形成による分散メカニズム(a)未処理インジウムの凝集, (b)犠牲被膜処理インジウムの分散

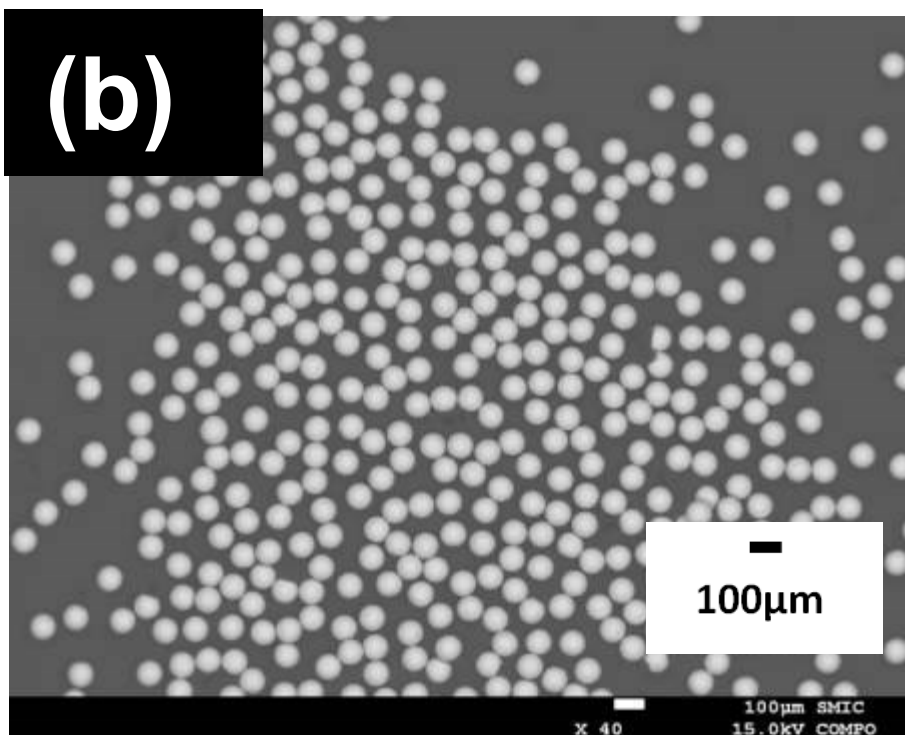
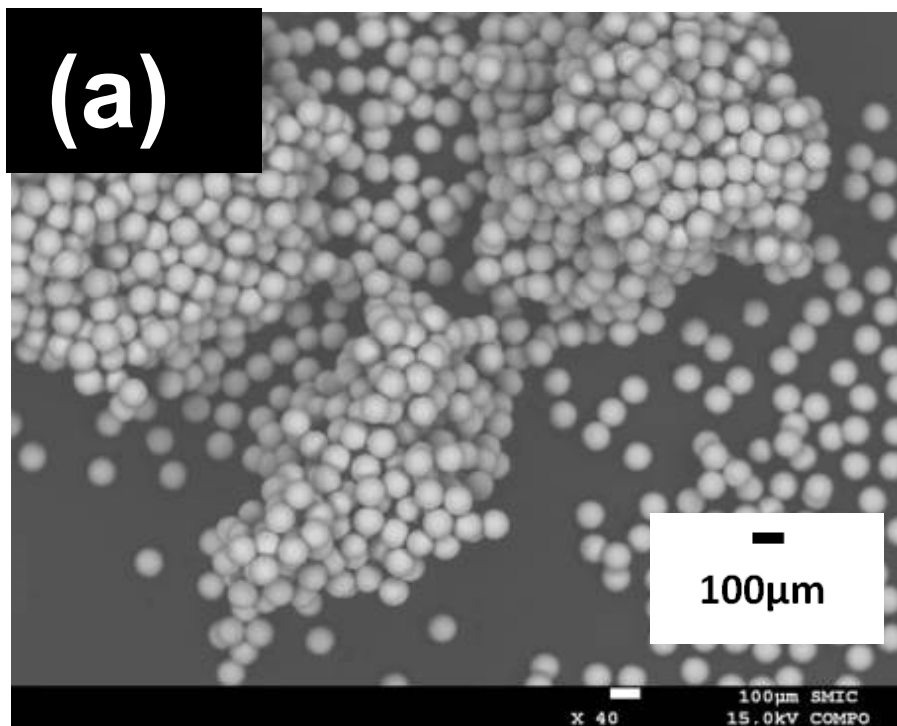
### 2-2-2 錯体被膜形成インジウムボールの作製

今回インジウムボールは金属インジウムボールを加熱して溶融させた後、 $\phi 100\mu\text{m}$ 程度の液滴にアトマイズ法を用いて噴霧した。その後冷却しながら造球装置内を落下し、回収缶に捕集した。これを参照となる未処理インジウムボールとする。その後速やかに錯化用試薬を入れたビーカー内に、インジウムボールを入れて30分間浸漬、その後インジウムボールを金属トレーに広げて1時間自然乾燥させた。これを試薬処理インジウムボールとする。今回試薬としてアセトン、methylethylketon(MEK)、アセチルアセトンの3種類を作製した。これらの試薬は、フラックス溶剤として用いられ揮発性の高いアセトン、MEKといったケトン類、これらの構造に類似しジケトン構造によりキレート能を高めたアセチルアセトンといった特徴を理由に選択した。

未処理インジウムボールは、回収後単分散と思われる分散状態であったが、数分後には凝集した状態となった。一方でアセトン処理インジウムボール、MEK 処理インジウムボールは単分散と思われる流動性を有した状態のまま数日間保持することができた。アセチルアセトン処理インジウムボールは浸漬時に反応熱を発生し、ガスの気泡が見られたため、速やかにインジウムボールを取り出した。またインジウムボールはすべて溶着したと思われる塊となった。

### 2-2-3 錯体被膜形成インジウムボールのSEM 像観察

作製した錯体被膜形成インジウムボールが単分散化できているか SEM 像を観察した。(図2-5)未処理品は凝集しており、アセトン処理品、MEK 処理品は単分散していることがわかる。アセチルアセトン処理品は溶融して変形していること、すべてのインジウムボールが1つの塊上に変化していることがわかる。



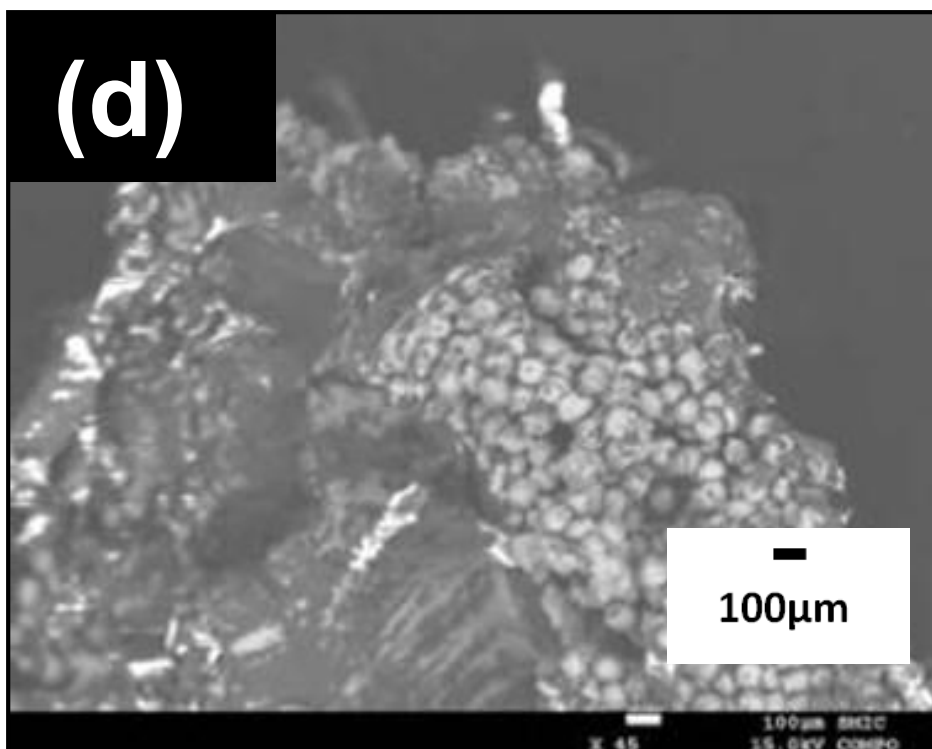
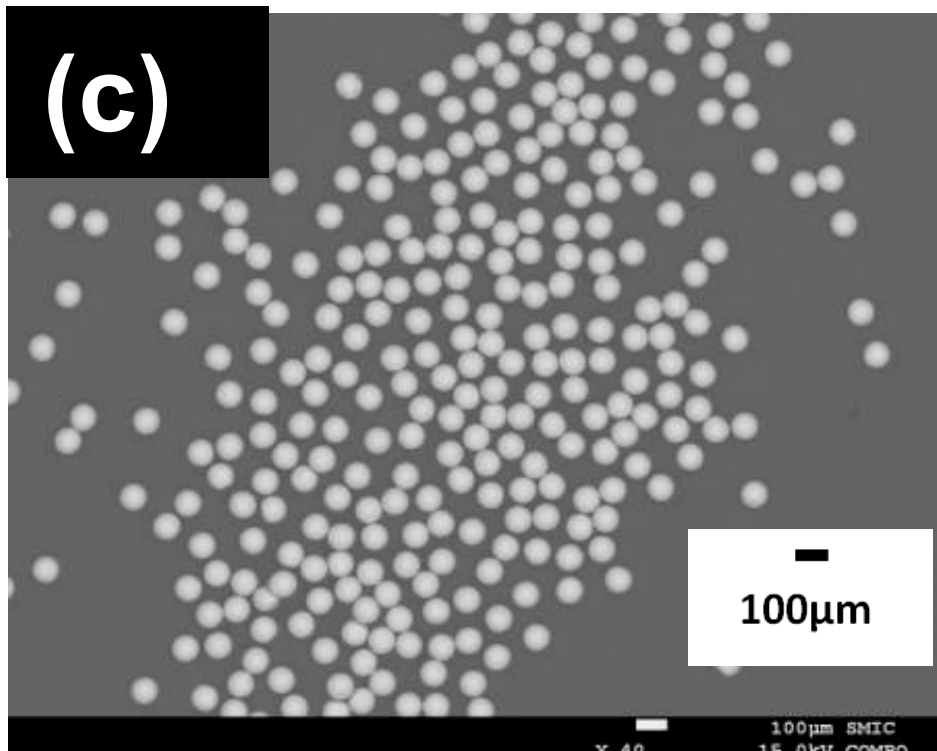


図2-5 鋳体被膜形成インジウムボールのSEM像(a)未処理品(b)アセトン処理品(c)MEK 処理品(d)アセチルアセトン処理品

#### 2-2-4 錯体被膜形成インジウムボールの質量分析

インジウムボールの単分散はアセトン処理品と MEK 処理品で実現したが、これらが実際に錯体被膜を形成しているのか質量分析を行うこととした。またより錯化反応が進行していると思われるアセチルアセトン処理品も併せて分析した。

まずインジウムボールそのものを分析可能な TOF-SIMS による質量分析を試みた。するとアセトン、MEK ではそれらの試薬、またはインジウムとの錯体において、親ピークおよびそのフラグメントピークと思われるピークはみられなかった。一方でアセチルアセトンに限りアセチルアセトン3つとのインジウム錯体からアセチルアセトンが1つ脱離したフラグメントピークを  $m/z$  が一致するピークが得られた。(図2-6)

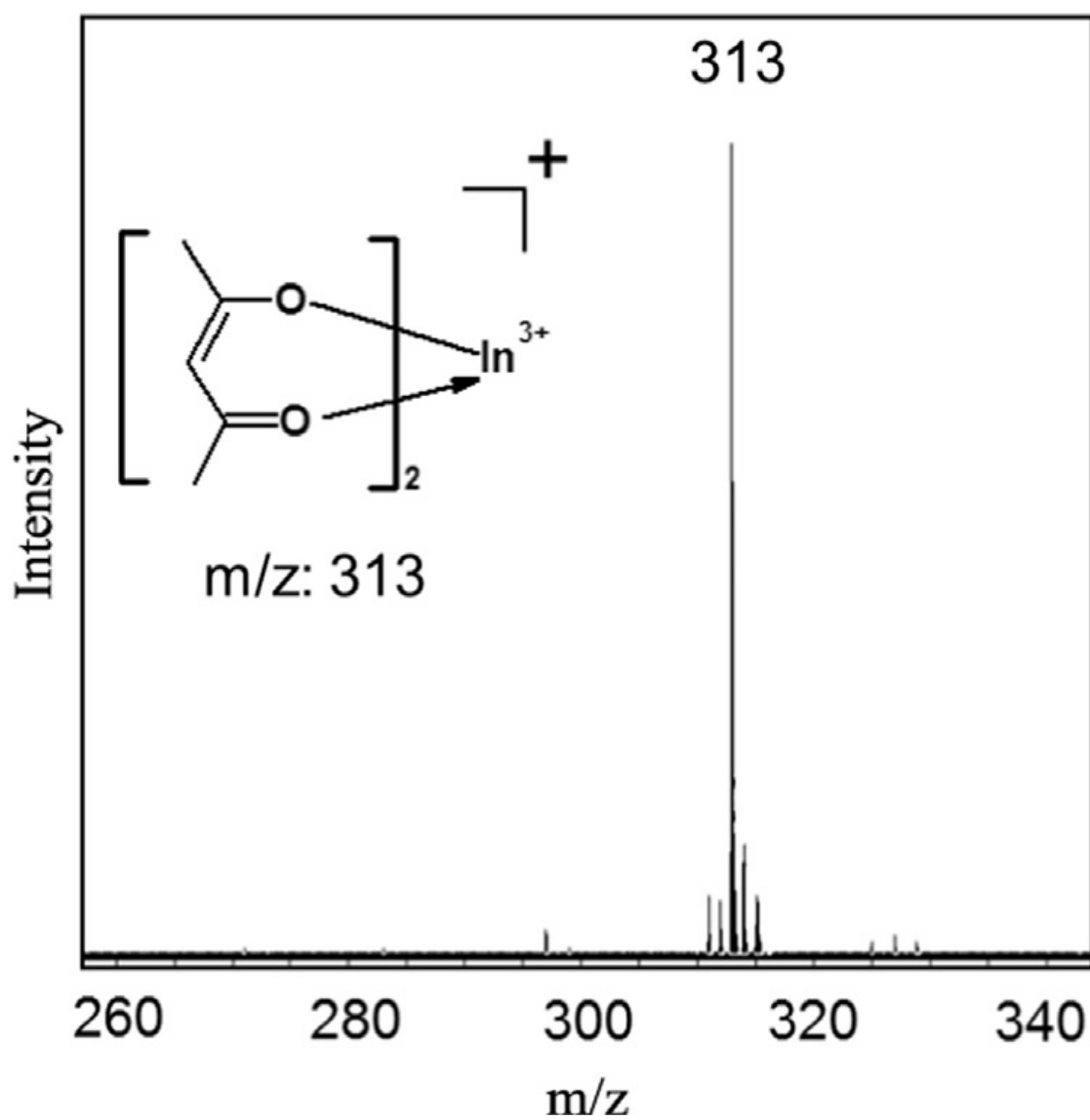


図2-6 アセチルアセトンの TOF-SIMS スペクトル (TOF-SIMS TRIFT V  $\text{Au}^+$ , 30kV, 100mm×100mm area analysis)

アセチルアセトン処理品は極めて反応性が高かったため、十分量の錯体が形成されていた可能性がある。そこでアセトン処理品、MEK 処理品は錯体被膜の形成量が少なくても検出されるように GC-MS による分析を試みた。今回の GC-MS 分析ではインジウムボールを容器に入れて、加熱して揮発成分を GC によって分離、質量分析となる。そのため目的とするインジウム錯体由来の成分を高濃度化して、検出しやすくなると思われる。

アセトン処理インジウムボール、MEK 処理インジウムボールをそれぞれ GC-MS にて分析した。MEK のスペクトルを下に示すが、錯体のフラグメントピークは検出できなかったが、脱離した配位子としての試薬のフラグメントピークは検出することができた。(図 2-7) これはインジウムボールを2週間ほど長期間の減圧乾燥しても、この溶剤由来のピークは消失しなかった。そのため錯体被膜として安定に存在し、熱分解により検出されていると示唆される。



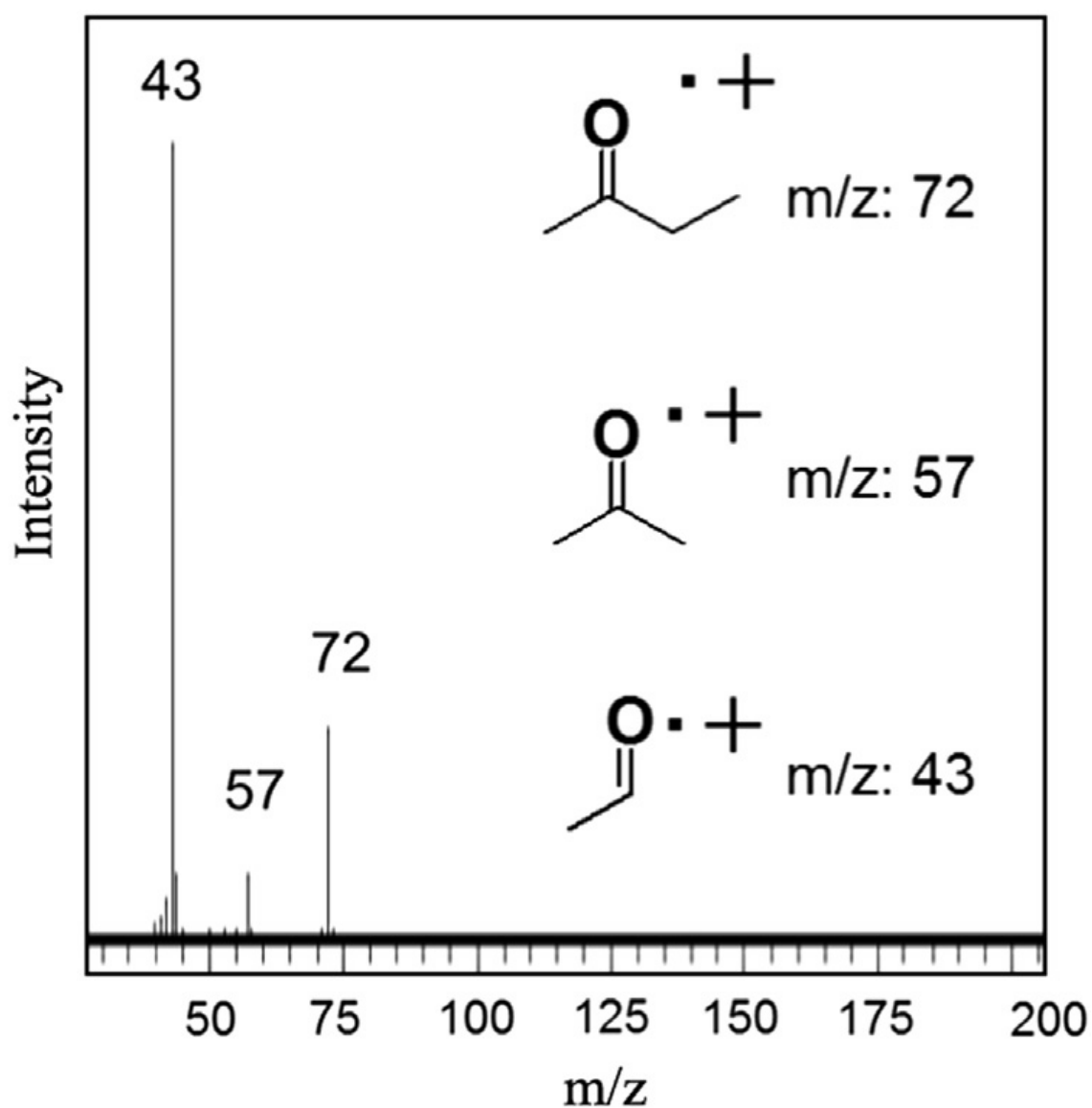


図 2-7 MEK 処理品インジウムボールの GC-MS スペクトル  
(GCMS-QP2010pDouble-Shot PyrolyzerPY20201D、  
GC: He 40.8 ml/min.、50-250°C、MS: EI, pos.)

以上の質量分析の結果により、今回のインジウムボールの試薬への浸漬により、目的とする錯体被膜が形成できていることがわかった。

#### 2-2-5 錯体被膜形成インジウムボールのはんだ濡れ広がり性評価

最後に単分散が可能となったアセトン処理インジウムボールと MEK 処理インジウムボールをはんだボールとして使用可能か、はんだ濡れ性を評価した。また濡れ広がり性に影響しやすい酸化膜厚を事前に測定した。

酸化膜厚はFE-AESを用いて酸素原子ピークの最大強度の半分のピークとなる位置を酸化膜厚と仮定した。あくまで酸素原子の検出であるため、錯体被膜によりキレート中の酸素原子を検出する可能性もある。

今回 Cu-OSP 板上にフラックスを塗布し、インジウムボールを散布してリフローしてサンプルを作製した。フラックスは千住金属工業㈱製 MB-T100 を使用した。リフロー条件は窒素雰囲気中で0-180℃を60秒間、180℃を30秒間維持して加熱した。

また濡れ広がり性はバンプ高さにより評価した。算出は以下の式 2-1 により求められる。イメージ図を図2-8に示す。

$$\text{濡れ広がり率}[\%] = \frac{D-H}{D} \times 100 \quad \text{式2-1}$$

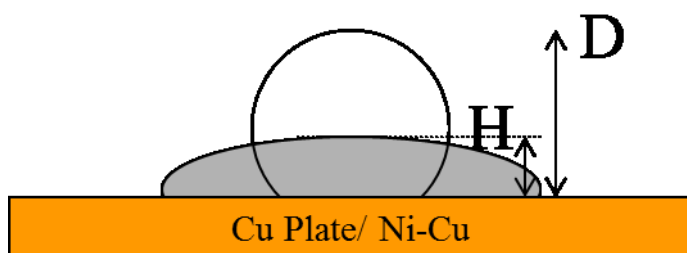


図2-8 はんだ濡れ広がり性試験のイラスト図

ボール高さ  $D$  は球径に一致するため  $100\ \mu\text{m}$  より  $D = 100\ \mu\text{m}$ 、濡れ広がり後のはんだバンプ高さ  $H$  は光学顕微鏡を用いて測長した。これを式 2-1 に代入することで濡れ広がり率が算出できる。無限に濡れ広がり  $H \rightarrow 0$  の極値をとると、濡れ広がり率は  $100\%$  となる。逆に全く濡れ広がらずに  $H \rightarrow D$  となると、濡れ広がり率は  $0\%$  となる指標である。

酸化膜厚、濡れ広がり率の結果を表 2-1 に示す。まず酸化膜厚は無処理品、アセトン処理品、MEK 処理品の間で大きな差異はなかった。さらに濡れ広がり率に関しても無処理品同等の濡れ広がり率をアセトン処理品、MEK 処理品でも示していた。

表 2-1 インジウムボールの酸化膜厚と濡れ広がり率

Solvent employed	None	Acetone	MEK
Oxidation thickness/nm <sup>a</sup>	2.5	1.9	2.5
Wettability ratio/% <sup>b</sup>	79.5	77.8	79.7

<sup>a</sup> By FE-AES ( $10\ \text{nA} \times 10\ \text{kV}$ ).

<sup>b</sup> By optical microscope.

以上より、インジウムボールは錯体被膜を形成しても、リフロー中の濡れ広がり性に影響を及ぼさないことが分かった。

#### 2-2-6 まとめ

本節では、従来のアトマイズ造球後に凝集してしまうインジウムボールを、造球後に錯体被膜を形成することで凝集しない単分散インジウムボールを作製することに成功した。さらにこの錯体被膜形成インジウムボールは、はんだボールとして問題なく使用できることが分かった。

## 2-3 錯体被膜形成インジウムボールの形状変化

### 2-3-1 諸言

前節にてインジウムボールを造球後、試薬液に浸漬することで錯体被膜を形成できることを述べた。このインジウムボール分散のために浸漬条件を変更していたところ、浸漬中のインジウムボール含有溶液を超音波照射することで、インジウム球状粉末が八面体粉末へと徐々に変形することがわかった。本節ではそのメカニズム解析を行った。

### 2-3-2 八面体インジウム粉末の作製と SEM 像観察

今回インジウムの八面体形状を変形させた粉末は、まず前節同様にインジウムボールを作製する。金属インジウムを加熱して溶融させた後、 $\phi 100\mu\text{m}$ 程度の液滴にアトマイズ法を用いて噴霧した。その後冷却しながら造球装置内を落下し、回収缶に捕集した。その後速やかに錯化用試薬を入れたビーカー内に、インジウムボールを入れて、ビーカーごと超音波洗浄装置にて6時間超音波照射した。その後インジウム粉末を金属トレーに広げて1時間自然乾燥させた。錯化用試薬として MEK を使用したものが図2-2の SEM 像である。これにより全てのインジウムボールが八面体粉末へと変形していることがわかる。

### 2-3-3 インジウム粉末の形状変化の時間依存性

インジウムボールの形状変化のメカニズムを推定するために、超音波照射の時間を半分の3時間に変化させて SEM 像を観察した。照射前、3時間照射後、6時間照射後の SEM 像を図2-9に示す。

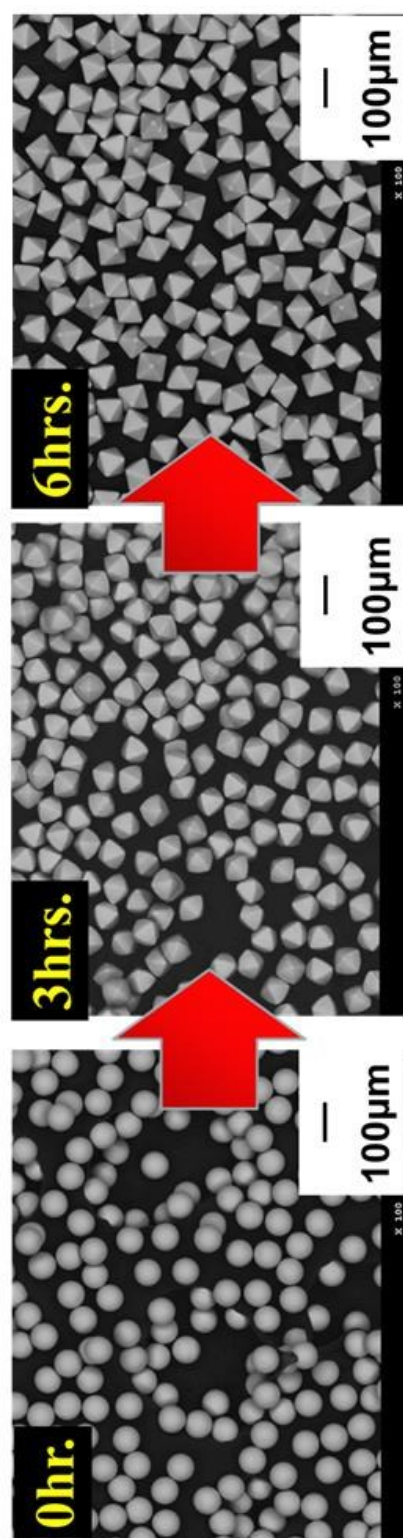


図2-9 インジウム粉末の形状変化の時間依存性

図2-9よりインジウム粉末が徐々に八面体に変形しており、一部は丸みを帯びた八面体へ変形途中の粉末があることがわかる。インジウム粉末の変形は超音波照射時間に依存し、最終的にシャープな八面体粉末に全て収束する。

#### 2-3-4 インジウム粉末の形状変化の溶剤依存性

インジウム粉末の形状変化は MEK 中での超音波照射にて観測された。今回、この変形現象が溶剤に依存性があるのか調べるために、アセトン、IPA(isopropyl alcohol)の処理液を変更して10分間の簡易超音波照射を試みた。処理液の変更と照射時間の変更以外は全て同じプロセスでサンプルを作製した。これらのサンプルの SEM 像を図2-10に示す。

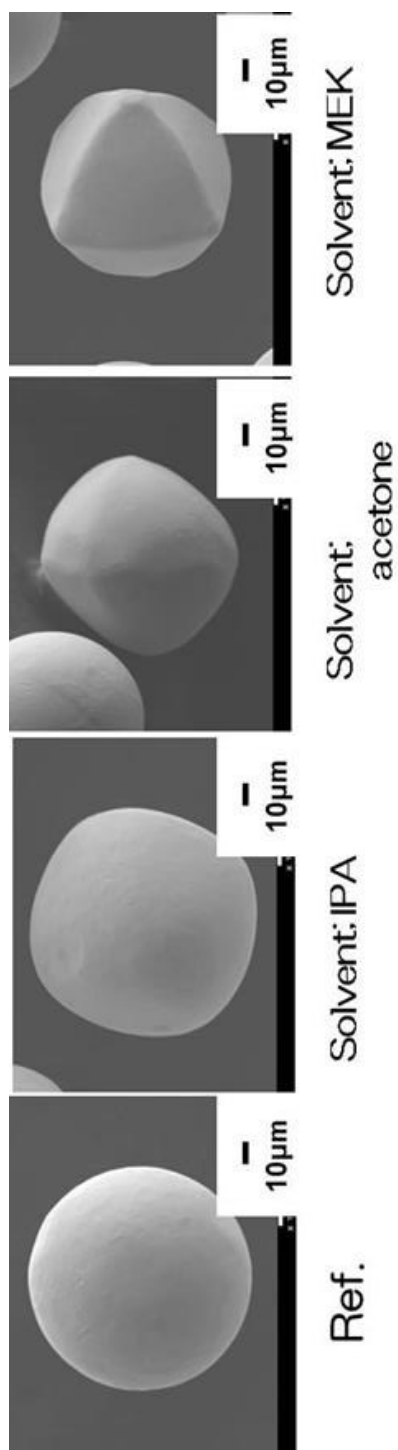


図2-10 インジウム粉末の形状変化の溶剤依存性

図2-10の通りすべての処理液(溶剤)において球状粉末が八面体構造に変形途中であることがわかる。このため処理液に応じて変形しないといった溶剤依存性はみられないことがわかった。

#### 2-3-5 インジウム粉末の形状変化のメカニズム

ここまでのインジウム粉末の変形挙動から、変形メカニズムが以下の候補の中の1つと考えられる。(図2-11)

- ① 溶解メカニズム：インジウムボールが単結晶に近い八面体コアに、表面はアモルファス状の層を有した球状粉末であるとする。その際、表面部分のみ先にインジウムイオンとして溶出しやすければ、一定時間の照射により内部コアの結晶が形成される。また溶解後、そのまま粒子にめっきされることで単結晶に近いものへめっきされるため、元のサイズの八面体形状の粒子が形成されることも考えられる。これはナノ粒子のモルフォロジーで起こりうる現象である。
- ② 破壊メカニズム：①同様に内部が八面体コアにより形成されている場合、粒子間衝突により亀裂が入り、内部の八面体と表面のアモルファス状の部分でクラックが入り、八面体粒子が形成される可能性がある。
- ③ 再結晶メカニズム：インジウムボールが超音波照射されることで、再結晶化や再配列がおこり、徐々に単結晶に近い八面体粉末に変形する可能性がある。



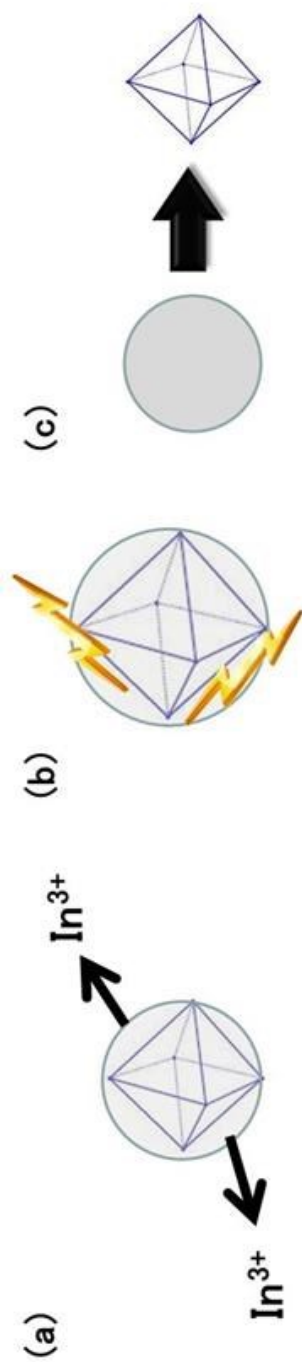


図2-10 インジウム粉末の形状変化の溶剤依存性 (a) 溶解メカニズム, (b) 破壊メカニズム, (c) 再結晶メカニズム

これらのメカニズムを考えるうえで、①の溶解メカニズムでは処理液にインジウムイオンが溶出している必要がある。まためっきにより再度インジウム粉末として析出する場合は、粒子サイズが球から八面体へ粒径が大きくなることが想定される。次に②の場合は、1粒子が八面体化するに伴い、8個のお椀型の破片が発生するはずである。加えて10分間の短時間照射において徐々に変形していることから②は現状の結果とあわない。最後に③の場合は、①と異なりインジウムイオンが処理液中に溶出しないことがわかる。

これらのメカニズムを検証するために、まず単結晶に近い粒子になっているか調べる必要がある。方法としてFIB-SIM像による断面観察、結晶粒が見えなければTEM像やTEMでの電子線回折像が1つの方法である。また断面でなく表面からの情報でわかる場合はSEM-EBSPによって結晶方位のマッピングをすれば単結晶か多結晶かが判断できる。さらにPXRDといった方法で結晶方位を見る方法も考えられる。

単結晶か否かを判断するとともに、①③のメカニズムの大きな違いは処理液中のインジウムイオンの有無である。処理液を質量分析等の定性分析を行うことで、インジウムイオンの有無は判断できる。

以上の実験を行うことでインジウム八面体粉末への変形挙動はメカニズム解析ができると考えた。

#### 2-3-6 八面体インジウム粉末のFIB-SIM像観察

まずTEM像観察の前にFIB-SIMによる断面観察を試みた。しかしながら図2-12の通り、インジウム粉末が溶融してしまった。低温はんだ組成であるためFIBの負荷に耐えられない材料であることがわかった。TEM像での加工を行っていない粉末の直接透過観察も可能であるが、今回は $\phi 100\mu\text{m}$ 程度と大径であるため、ナノパーティクルの様に直接の透過観察はできない。

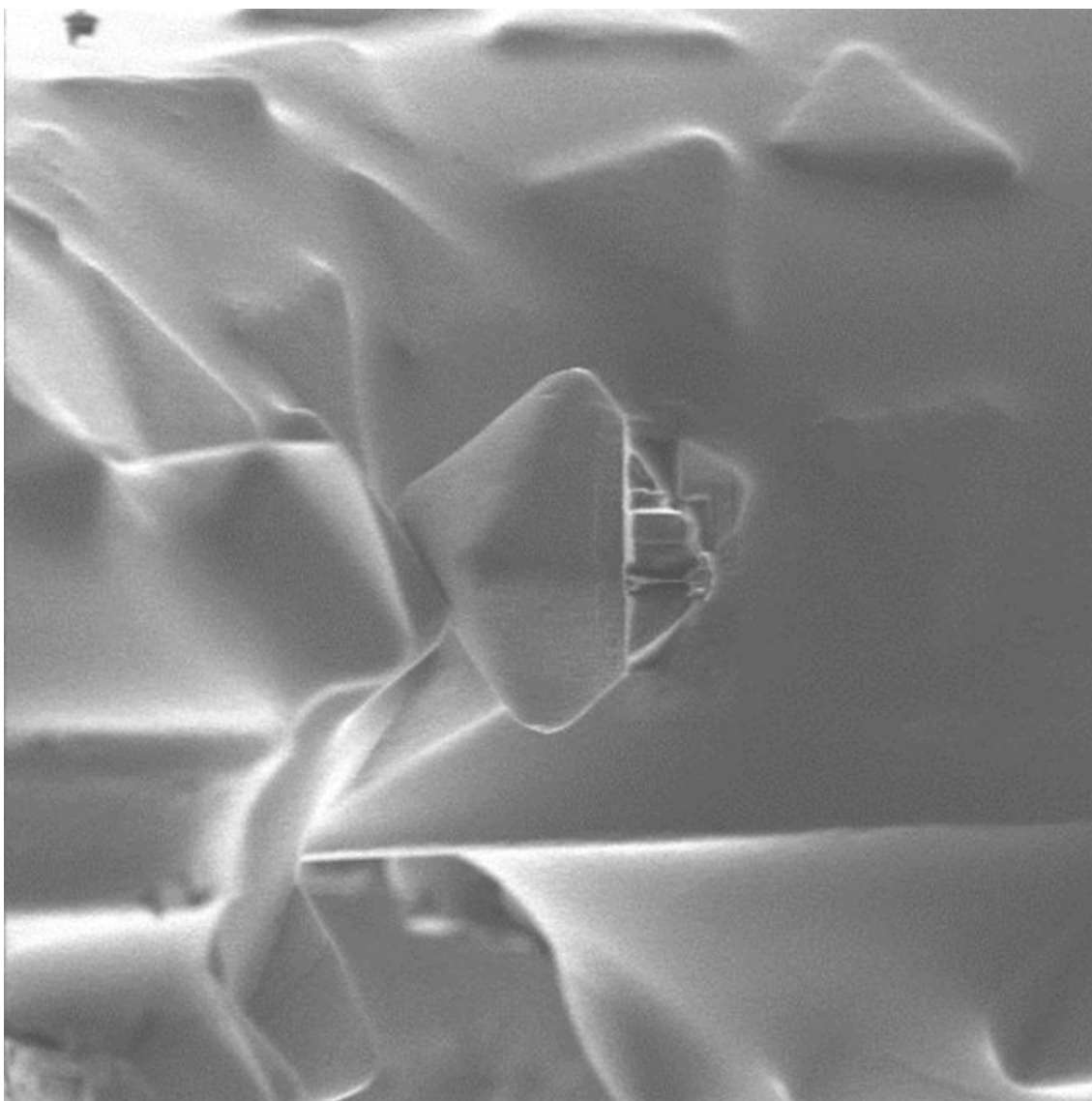


図2-12 八面体インジウム粉末 FIB-SIM 像観察

### 2-3-7 八面体インジウム粉末の SEM-EBSP 観察

次に SEM-EBSP による八面体インジウム粉末の結晶方位マッピングの観察を試みた。マッピングにより多数の結晶方位領域がみられれば、多結晶であるといえる。しかしながら図2-13の通り表面は100  $\mu\text{m}$ オーダーの粒子では粗さがあり、その粗さゆえに結晶方位マッピングは不可能であった。

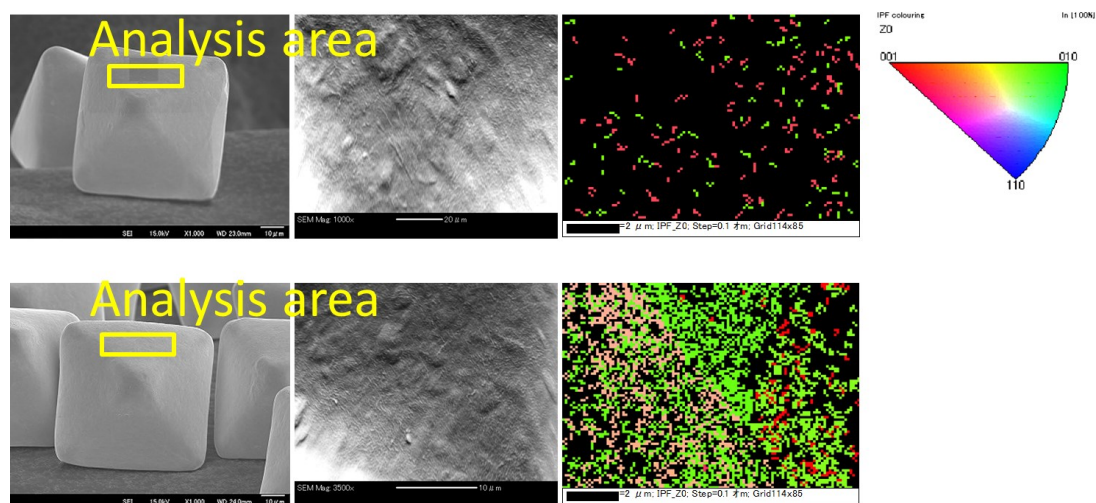


図2-13 八面体インジウム粉末の SEM-EBSP 観察

### 2-3-8 八面体インジウム粉末の PXRD 測定

最後に PXRD による回折パターンを観測した。しかしながらこちらも多結晶と思われる複数ピークとなってしまった。粒子の搭載方向が整列できていないことも原因と考えられる。しかしながら八面体粉末を整列させることはできないため、PXRD での解析を断念した。(図2-14)

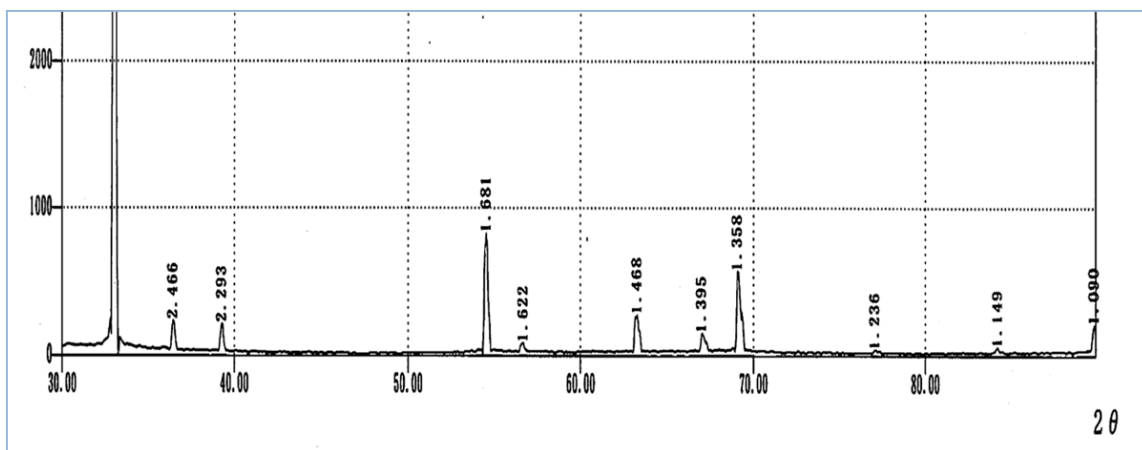


図2-14 八面体インジウム粉末のPXRD測定(CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ )

以上より各種分析による単結晶性を示唆するデータを得ようと試みたものの、ナノパーティクルと異なり従来の分析手法では解析できなかった。

#### 2-3-9 八面体インジウム粉末処理液の質量分析

メカニズム判断のために処理液の質量分析を行った。今回6時間超音波照射したMEK処理液の液体のみをそのまま、20倍に濃縮したもの、20倍に濃縮してアセチルアセトンを微量添加したものをFAB-MSにて測定した。しかしながらインジウム錯体や金属インジウムとして検出される親ピーク、フラグメントピークはなかった。そのため今回は③の再結晶メカニズムであると考えられる。

#### 2-3-10 まとめ

本節では、インジウムボールの八面体粉末の変形という従来にないミクロンパーティクルのモルフォロジー制御が可能であることがわかった。これは粒子が溶融により再結晶化または再配列によって単結晶に近い安定な形状へと変化した結果であるといえる。今後他の金属粒子で同様の操作を行うことで、様々な種類の金属の形状制御ができる可能性がある。

## 2-4 まとめ

本章では、低温実装が求められる背景の中、特異なやわらかさを有するインジウムボールを製造する上で、そのやわらかさ故に凝集する問題を、単にインジウムボールを処理液に浸漬・乾燥するのみという単純な工程を経ることで、最表面に錯体被膜を形成することで表面のみ硬度を高めることによって、はんだボールとして使用できる単分散粉末に表面改質できることがわかった。さらにこの材料は錯体被膜の有無に関わらず、はんだ濡れ性は変わらないことがわかった。

加えて、処理液浸漬時に超音波照射することで八面体粉末へと形状を変化させられることがわかった。これは単結晶化していることが考えられ、ミクロンオーダーの粒子のモルフォロジー制御として新たな手法を見出すことができた。

## 参考文献

1. LadouJ, Lovegrove S., Export of Electronics Equipment Waste., Int J. Occup. Environ. Health, Vol. 14, pp1-10, 2008
2. Ohata M, Miura T, Accurate Determination and Certification of Bromine in Plastic by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Anal Chim Acta, Vol. 837, pp23-30, 2014
3. Chuang TH., Rapid Whisker Growth on The Surface of Sn-3Ag-0.5Cu-1.0Ce Solder Joints., Scr Mater, Vol. 55, pp983-986, 2006
4. Kim KS., *et. al.*, Effects of Intermetallic Compounds on Properties of Sn-Ag-Cu Lead-free Soldered Joints., J. Alloys Compd. Vol. 352, pp226-236, 2003
5. Islam MN., *et. al.*, Effect of 9wt% in addition to Sn3.5Ag0.5Cu Solder on The Interfacial Reaction with The Au/NiP Metallization on Cu Pads., J. Alloys Compd. Vol. 396, pp217-223, 2005
6. Mei Z., *et. al.*, Characterization of Eutectic Sn-Bi Solder Joints., J. Electron. Mat., Vol. 21, pp599-607, 1992
7. Felton LE., *et. al.*, The Properties of Tin-bismuth Alloy Solders., JOM., Vol. 45, pp28-32, 1993
8. Lee BJ. , *et. al.*, Prediction of Interface Reaction Products between Cu and Various Solder Alloys by Thermo Dynamic calculation., Acta. Mater., Vol. 45, pp1867-1874, 1997
9. Suganuma K., Advances in Lead-free Electronics Soldering., Curr. Opin. Solid. State., Mater. Sci., Vol. 5, pp55-64, 2001
10. Nam HC., *et. al.*, Room-Temperature Chemical Synthesis of Shape-Controlled Indium Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, No. 26, pp8140-8141, 2008

## 第3章

# POP 用スパーサー 銅ボールの セルフアライメント性制御



## 第3章 PoP 用スペーサー銅ボールのセルフアライメント性制御

### 3-1 諸言

近年3D半導体実装方法の1つとしてPoPが積極的に採用されている。PoP以外にもTSVの工法がパッケージング技術の中でも注目されているが、PoPの方が既存技術を応用しやすく、要求される高機能化・高密度化に対応できる限りPoPが優勢となる。次世代の実装方法としてTSVも検討されてきたが、工程数が多く設備の新規導入が必要となるため、機能的な構造ではあるものの展開に時間を要している。そのためPoPにて低コストで高密度実装を実現し、その間にTSVによる次世代実装方法の研究が行われている。<sup>1-7</sup>

このような推移が3D半導体実装では進行しており、また本研究では取り扱わないが、再配線技術を用いたFanOutによる多ピンへの対応も積極的である。さらにはこのFanOutにPoPなど実装技術との組み合わせも検討されている。

ここで具体的なPoPとTSVの構造について紹介する。PoPは図3-1aに構造を示すが、従来はパッケージは1つの部品として購入し、実装されていたが、これでは面積を大きく消費してしまう。そこで図のような積層型の構造を用いることで、省スペース化が図れる。加えて上下パッケージを規格化してしまえば、要求に応じたパッケージの組み合わせも自在となる。例えばロジック半導体とメモリ半導体を上下に実装することも可能となる。次にTSVは図3-1bの構造となる。理論上は飛躍的な高機能化が可能である構造である。シリコンチップに貫通孔を開けて、導電性材料を設け、このチップを積層していく。この方法であれば積層に際して実装面積が極めて小さく、そのため配線長が最短となり、電気的特性において優位となる。しかしながら貫通孔を開け、バリア層のめっき、導電性材料の充填、グラインド等工程が複雑化し、従来と異なる技術であるため新規投資が必要であり、コスト・研究開発に要す時間・設計ツールが未完成であるなど従来技術の恩恵を受けにくいいため、市場に展開されるまではしばらく時間を要す。このような技術的背景からPoPの早期導入、TSVの研究の進行といった状況になっている。

(a)



(b)

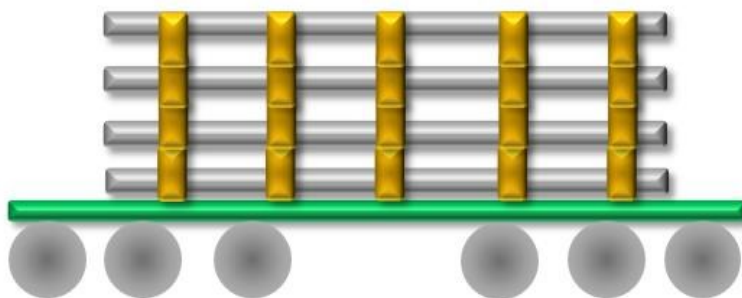


図3-1 3D 半導体実装 (a) PoP の構造, (b) TSV の構造

PoP が既存設備で展開しやすい技術であるが、さらにそのパッケージ間のスペーサーとしてのはんだバンプは、上側パッケージ重量や接合条件が影響して、スタンドオフ高さを一定値に保つことが難しい。そこで MCeP® (Molded Core embedded Package) に代表されるコア材料を有する PoP が報告されている。(図3-2)<sup>8</sup>

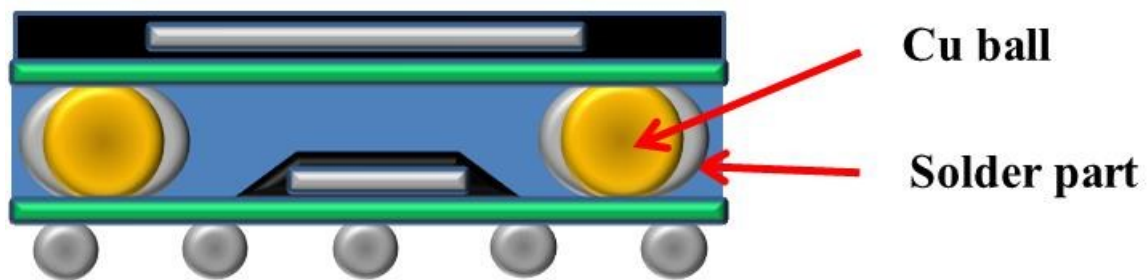


図3-2 コア材料を有する PoP のイラスト図

コア材料とは銅ボールや耐熱性樹脂ボールに各種金属めっきを行い、はんだめっきを最表面に施した接合材料である。この実装方法の利点として、はんだ溶融温度、例えば 250℃のリフロー時においても融点 1000℃以上の銅ボールは溶融しないため、銅ボール、はんだ材料、電極パッドこれらがはんだ接合した際に” スタンドオフ高さ＝銅ボール高さ” となり、基板条件などに依存しない、精密なパッケージデザインが可能となる。(図3-2)さらに銅ボールにはんだめっきを直接設けると、銅ボールがはんだ成分へ拡散し IMC の過度な成長を招いてしまう。以後、銅ボールは銅粉末単独を示し、コア材料として銅ボールとはんだめっきを有する材料を銅核ボールと記述する。

本章ではコア材料を有する PoP の中でも、よりシンプルなはんだペーストとはんだめっきの無い銅ボールでの実装ができないか検討した。とりわけ銅の酸化のしやすさは電極パッドの銅パッドでの議論が以前よりなされており、はんだ付け性が酸化によって低下することが知られている。まず3-2節では銅ボール単独にて1次実装した場合に発生するセルフアライメント性の低下に着目した。詳細を調査することによって、これも酸化レベルに応じて銅ボールがリフロー後にはんだバンプ中央に収まらないセンタリングの低下が起こっていた。(図3-3)このセルフアライメント性の低下挙動、そして酸化レベルを簡易に測定する手法を開発した。次に3-3節では銅ボール単独では損なわれてしまうセルフアライメント性を加熱処理をしても維持できるように耐熱性の有機コーティングと無機コーティングをそれぞれ吟味した。これらは電極パッドの耐熱性向上のためにコーティング技術が展開されているため、今回銅ボールへの展開が可能か、そしてセルフアライメント能がどこまで維持可能かを調査した。

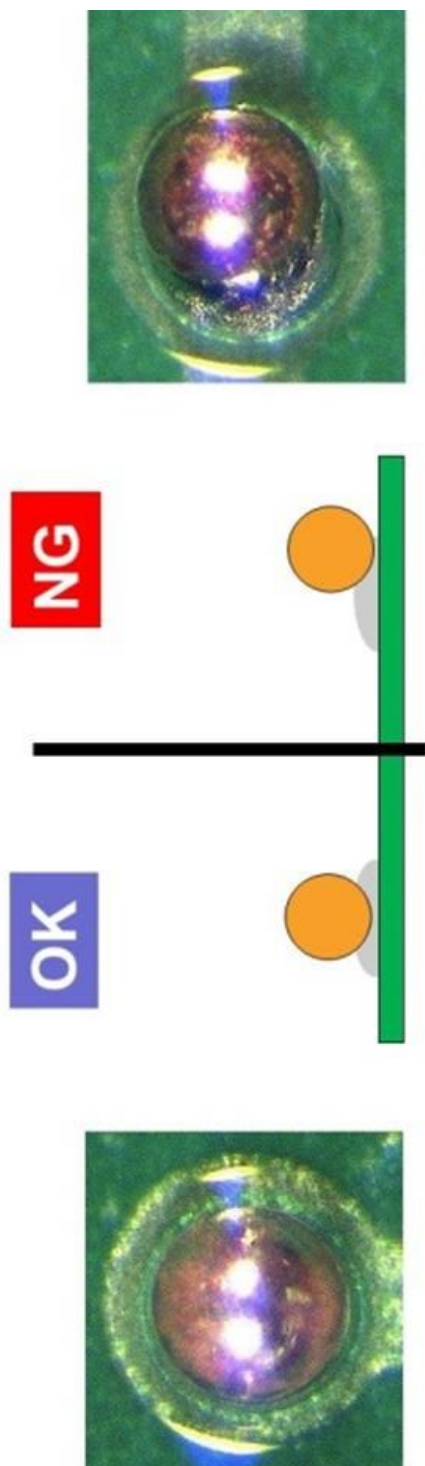


図3-3 銅ボール実装時のセルフアライメント性

## 3-2 銅ボールの酸化状態制御とセルフアライメント性

### 3-2-1 諸言

本節では、まず表面処理を行っていない銅ボールのセルフアライメント性に着目してはんだ付け挙動を調査した。またセルフアライメント性の高い銅ボールの評価方法を検討した。

### 3-2-2 銅ボールのセルフアライメント性の数値化

今回銅ボールのセルフアライメント性はペースト実装にて行った。銅ボールは $\phi 250\ \mu\text{m}$ が平均球径となるものを用いた。はんだペーストは千住金属工業(株)製 M705 GRN K2-V を使用した。基板に関して、電極の表面処理はCu-OSP、SROは $240\ \mu\text{m}$ でレジスト厚 $15\ \mu\text{m}$ 、印刷はメタルマスクを用い、マスク厚は $100\ \mu\text{m}$ であった。この印刷されたペーストに銅ボールを1個ずつマウントした。リフロー条件は窒素雰囲気です室温から $245^{\circ}\text{C}$ までの区間を $120\text{sec}$ 、そのまま $245^{\circ}\text{C}$ にて $120\text{sec}$ 加熱した。

このようにして形成されたはんだバンプは図3-3のように銅ボールがセルフアライメント性によって中央に位置するものと、外側にずれたものが混在する状態となってしまう。そこで今回円心間距離によるセルフアライメント性の数値化を試みた。バンプ上方から画像を認識し、銅ボールの円周と電極パッドの円周を認識させる。そしてその2つの中心距離、いわゆる円心間距離を測長する。図3-4にそれぞれの円を認識した図を示すが、赤い3点を通る円が銅ボールの円周を示し、黄色の3点を通る円が電極パッドを示している。バンプ中央に配置すれば円心間距離は $0\ \mu\text{m}$ となり理想的な数値である。この値が大きくなるほど、位置ずれが大きくなることを意味する。KEYENCE製VH-S30を用いて計測し、30バンプの平均値を値として用いた。図3-5に円心間距離とそのバンプの光学顕微鏡画像を示す。

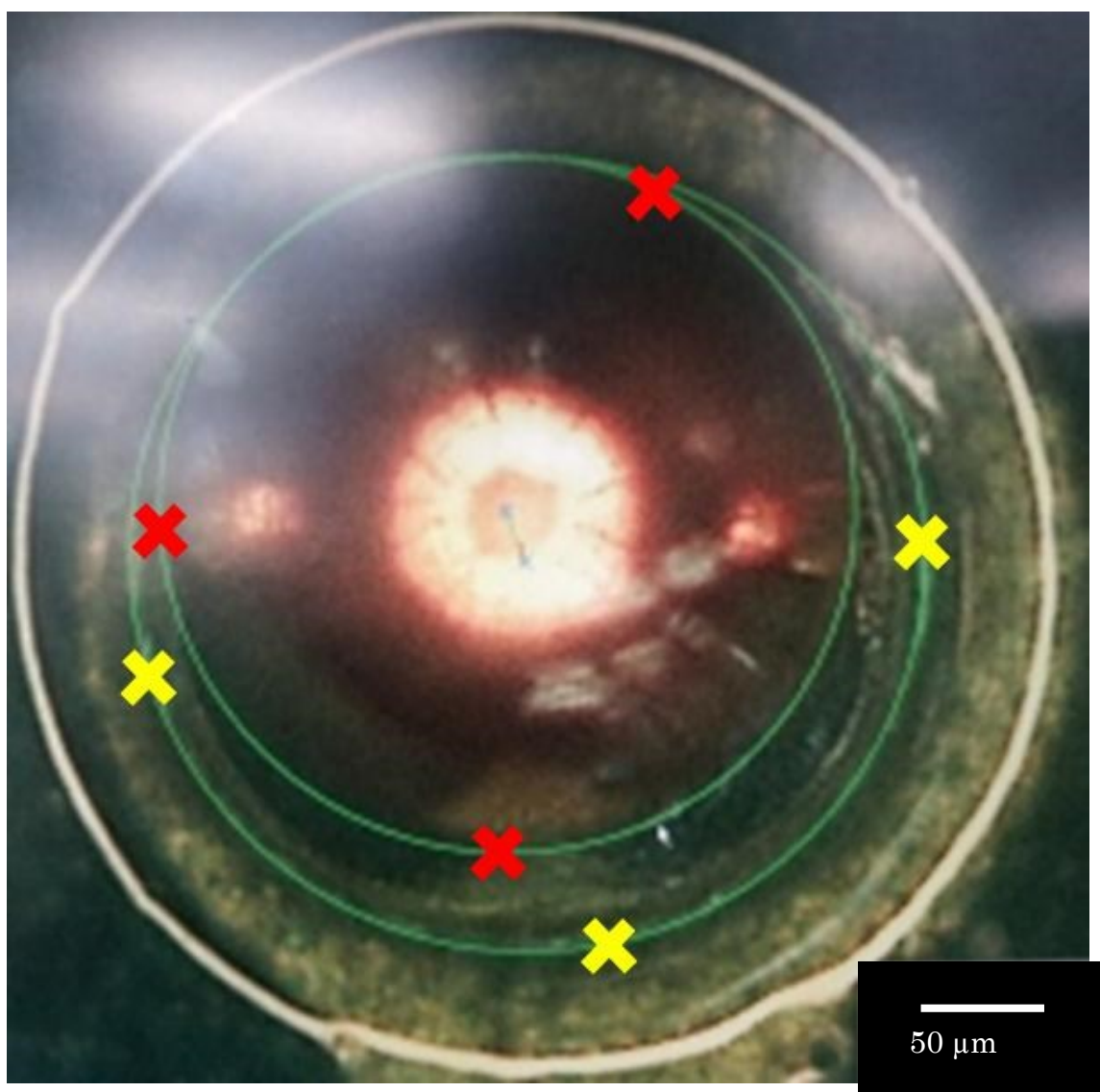


図3-4 銅ボール搭載はんだバンプにおける円心間距離の測長



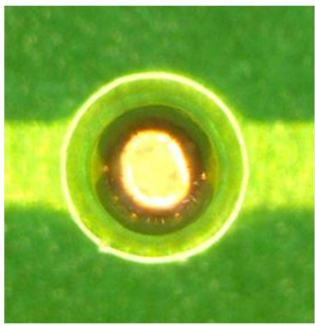
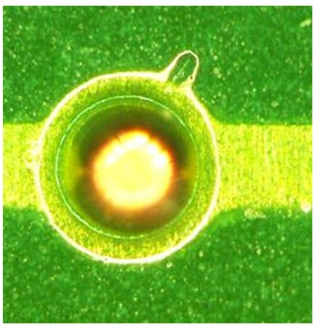
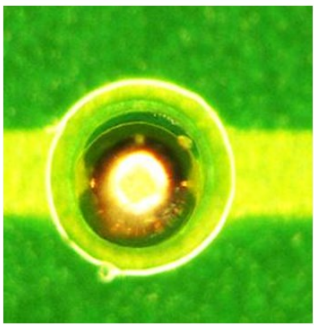
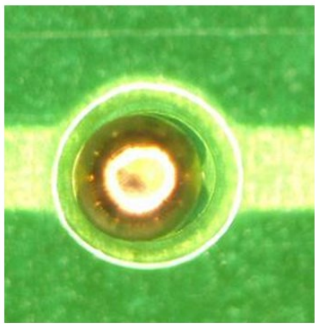
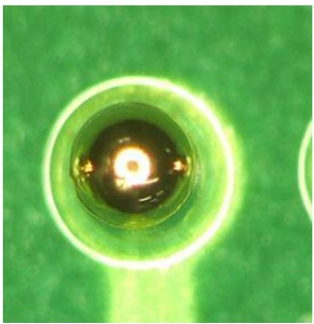
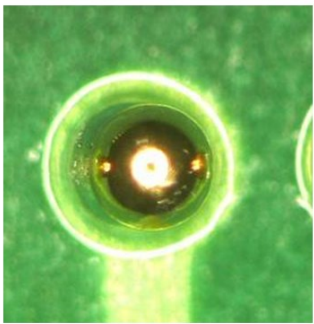
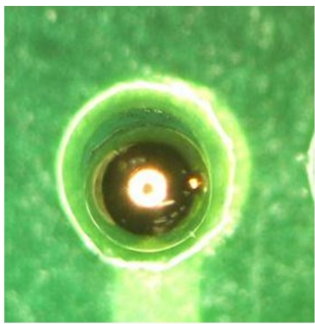
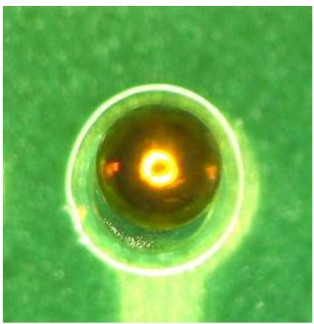
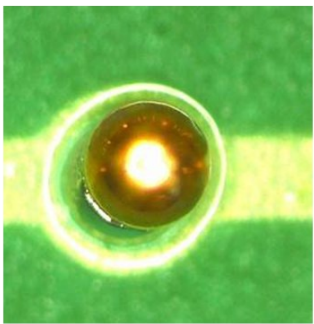
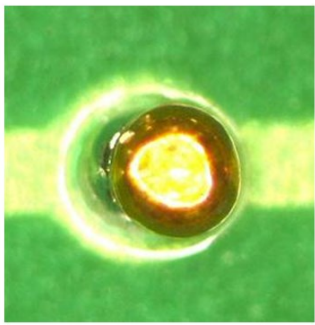
5μm	10μm	15μm
		
20μm	25μm	30μm
		
35μm	40μm	55μm
		
65μm		
		

図3-5 円心間距離とバンプ画像

### 3-2-3 銅ボールの酸化膜厚とセルフアライメント性

今回のようなセルフアライメント性は、材料の酸化やフラックスまたはペースト中のフラックスによる酸化膜除去に対する活性不足が主たる要因であることが多い。そこでまず銅ボールの酸化膜厚とセルフアライメント性に相関関係がないか調査した。

今回しようした銅ボールを製造直後に脱酸素剤を加えて真空パックしたものを参照となるイニシャルサンプルとした。これ以外に故意に酸化させたサンプルを加えた。室温下に大気暴露にて2日間、7日間、14日間保管したもの、高温エージングとして200℃に加熱した恒温槽にて1分間、5分間、10分間保管したもの、最後に高温多湿条件として40℃—90%湿度にて2日間、7日間、14日間保管したものを用意し、セルフアライメント性を観察した。さらにこれらのサンプルはFE-AES装置を用いて酸素原子由来のピーク強度が半分となる値を酸化膜厚として計測した。(測定装置：ULVAC-PHI, INC. 製 走査型FEオージェ電子分光分析装置、測定条件：Beam Voltage：10kV、試料電流：10nA、Arイオン銃を用いたスパッタ深さの測定法は、ISO/TR 15969に準拠。) 1サンプルあたり N=3での測定である。結果を次の表3-1に示す。

表3-1 銅ボールの酸化膜厚とセルフアライメント性

酸化条件	酸化膜厚	円心間距離
	[nm]	[μm]
初期状態	2.5	14.3
室温-2日間	3.3	18.4
室温-7日間	4	21.5
室温-14日間	4.7	14.4
200℃-1分間	3.7	25.6
200℃-5分間	5.9	29.0
200℃-10分間	15.9	51.7
40℃90%湿度-2日間	9.1	42.7
40℃90%湿度-7日間	12.3	45.8
40℃90%湿度-14日間	13.1	48.4



この表をみる限り酸化膜厚と円心間距離には相関性があると示唆される。そこで相関係数とその2乗である寄与率： $R^2$  を算出した。すると  $R = 0.95$ ,  $R^2 = 0.91$  と非常に良い相関関係にあることがわかった。(図3-6)

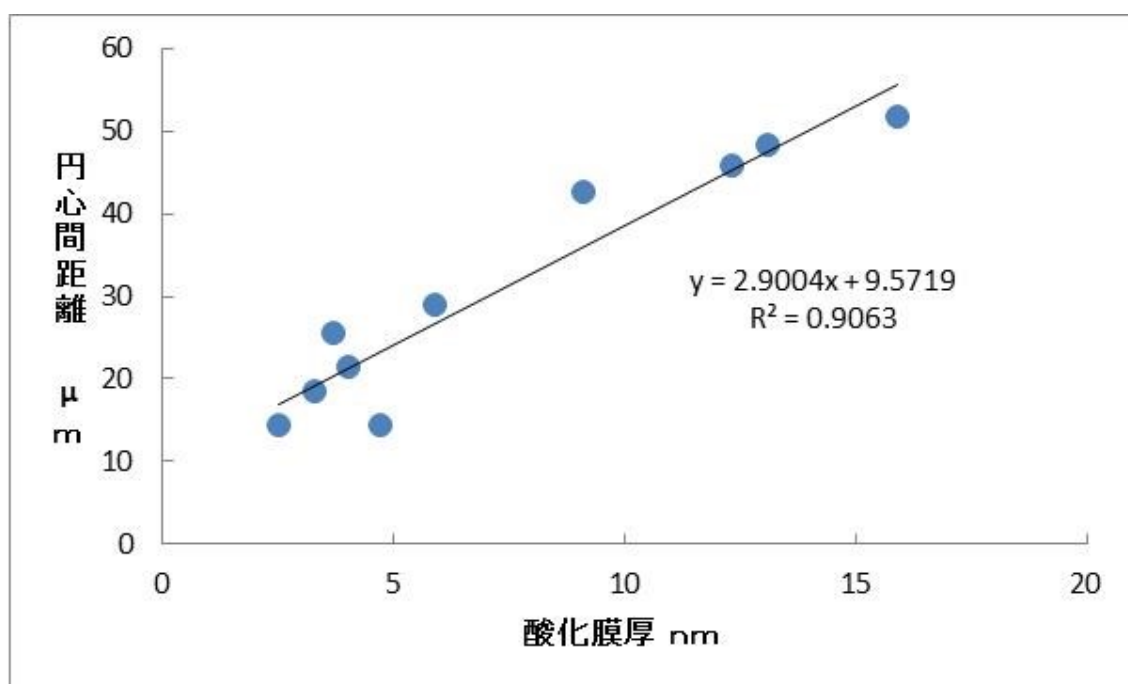


図3-6 銅ボール酸化膜厚とセルフアライメント性の相関関係

以上よりセルフアライメント性の高い実装を行うためには、酸化膜厚が薄い銅ボールの使用が必要となることがわかった。

#### 3-2-4 銅ボールの色彩値と酸化膜厚およびセルフアライメント性の相関性

前節にてセルフアライメント性を制御する方法として酸化膜厚の管理を示したが、これはラボスケールでの研究としては良いものの半導体の製造ペースでの分析には適切でない。それはFE-AESを用いて銅ボール3個の酸化膜厚を測定するにも数時間以上を要するためである。オージェ電子でなくX線をもちいたXPS分析装置なども同様の酸化膜厚の測定は可能であるが、測定に要す時間も同等である。一方で酸素量を直接観測する酸素濃度計では、銅ボールの球径によって比表面積が変化するため、酸化膜厚が一定であっても酸素濃度が容易に増減してしまう。

そこで今回、全く新たな手法を用いて工業スケールで酸化膜厚の代替となる分析方法を考案した。銅ボールは酸化させると徐々に色が変わっていく。いわゆる金属光沢が失われ暗い色になり、さらに赤色に近い色へと変化していく。銅合金で構成される硬貨（10円玉など）も同じような挙動をみせる。そこで酸化膜厚を色の数値化により評価できないか検討することとした。色彩値として知られる  $L^*a^*b^*$  表色系の明度( $L^*$ )、赤色度( $a^*$ )、黄色度( $b^*$ )を測定することとした。MINOLTA製 SPECTROPHOTOMETER CM-3500dを用いて、D65光源、10度視野でJIS Z 8722「色の測定方法—反射及び透過物体色」に準じて分光透過率を測定し、色彩値( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )を求めたが、この方法であれば1バッチの測定に5分も要しない。そのため工業スケールでの応用も期待される。

前節で作製した銅ボールサンプルの $L^*a^*b^*$ 値をすべて測定した。測定結果を以下の表3-2、そして酸化膜厚VS各 $L^*a^*b^*$ 値のプロットおよびその寄与率を図3-7、図3-8、図3-9に示す。

表3-2 銅ボールの酸化膜厚とセルフアライメント性に対する $L^*a^*b^*$ 値

酸化条件	酸化膜厚 [nm]	円心間距離 [μm]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
初期状態	2.5	14.3	63.6	27.5	29.1
室温-2日間	3.3	18.4	61.5	26.7	28.9
室温-7日間	4	21.5	64.2	26.9	30.2
室温-14日間	4.7	14.4	63.1	27.0	29.6
200℃-1分間	3.7	25.6	25.6	23.9	25
200℃-5分間	5.9	29.0	29.0	23.3	24
200℃-10分間	15.9	51.7	51.7	27.0	23.3
40℃90%湿度-2日間	9.1	42.7	51.1	27.5	29.7
40℃90%湿度-7日間	12.3	45.8	50.9	31.7	39.8
40℃90%湿度-14日間	13.1	48.4	47.9	36.6	34.8

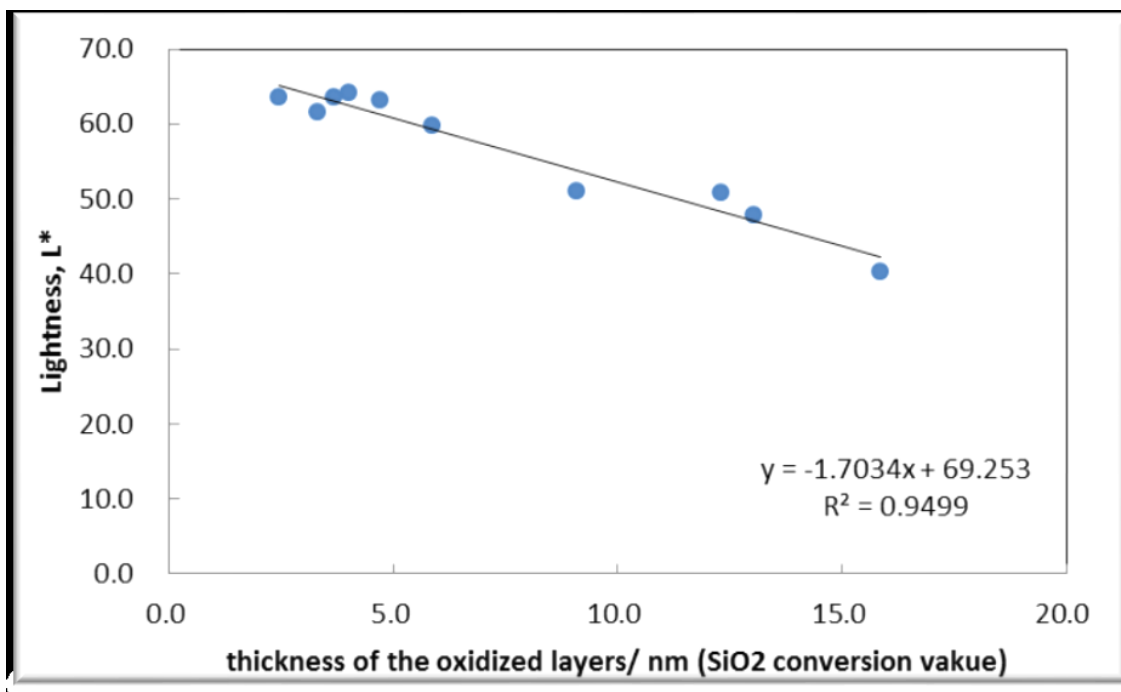


図3-7 銅ボールの酸化膜厚 VS L\*値

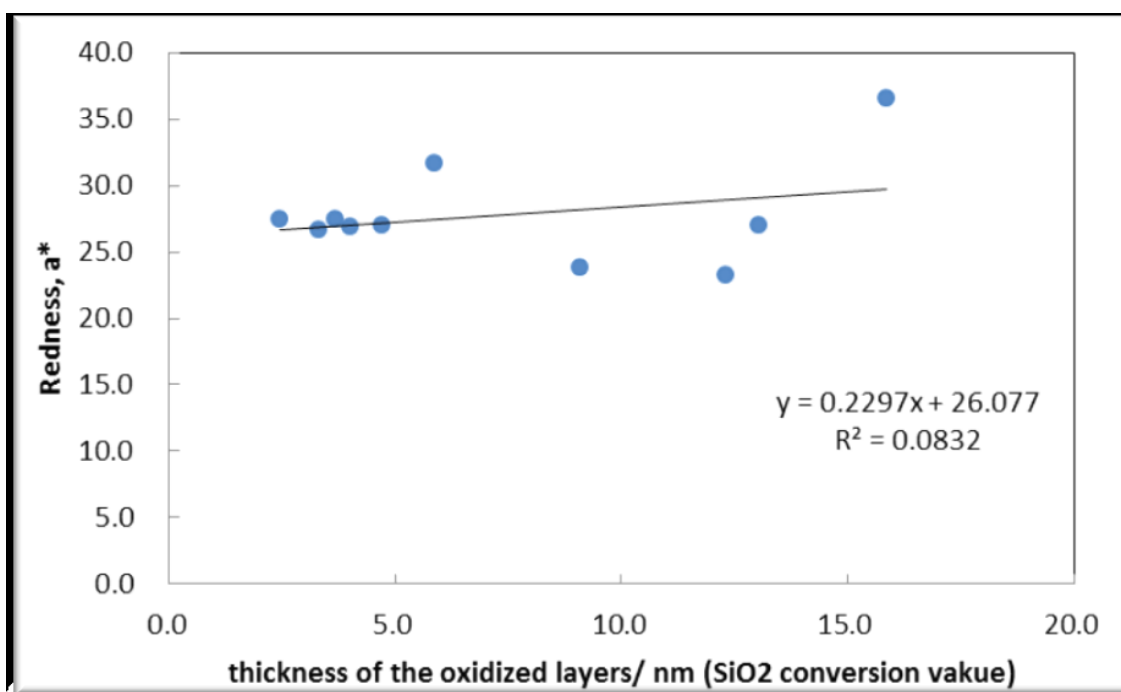


図3-8 銅ボールの酸化膜厚 VS a\*値

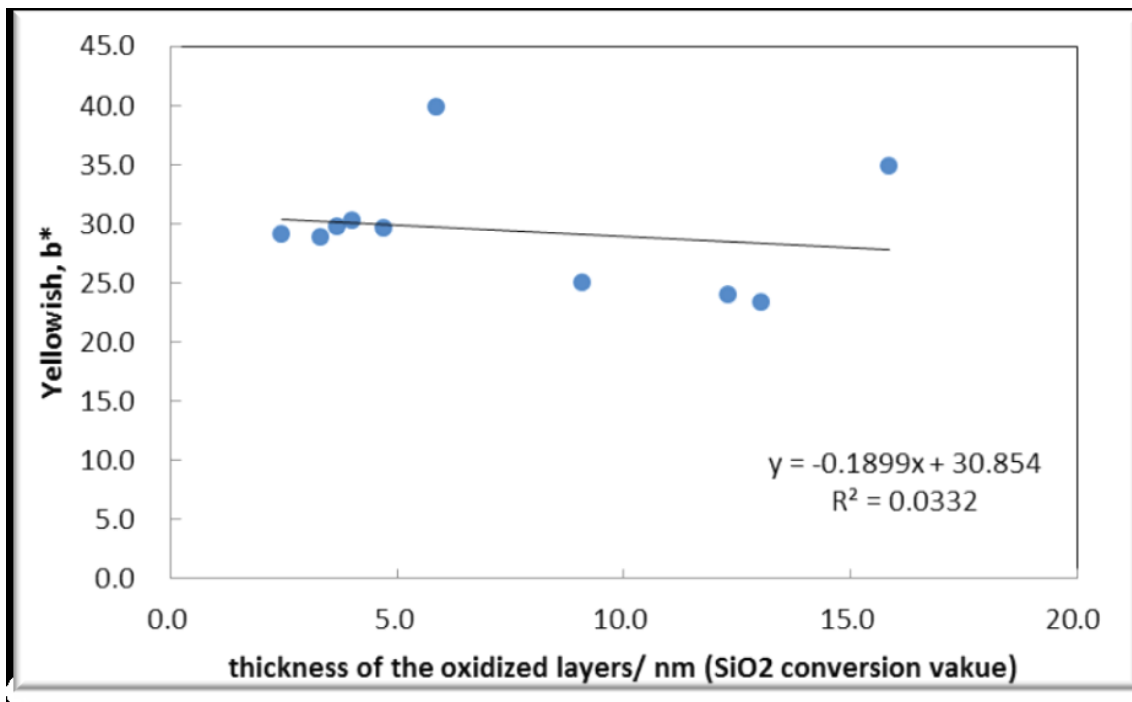


図3-9 銅ボールの酸化膜厚 VS b\*値

図3-7より酸化膜厚とL\*値には相関関係があり、寄与率は0.95であった。これより極めて相関性が高い。次に図3-8より酸化膜厚とa\*値には相関関係がなく、寄与率も0.08と小さかった。図3-9のb\*値も同様に寄与率0.03と非常に小さく、相関関係がなかった。以上よりL\*、明度値のみ酸化膜厚と相関関係がある。

最後にL\*値とセルフアライメント性(円心間距離)の間に相関関係があるかプロットした。(図3-10)

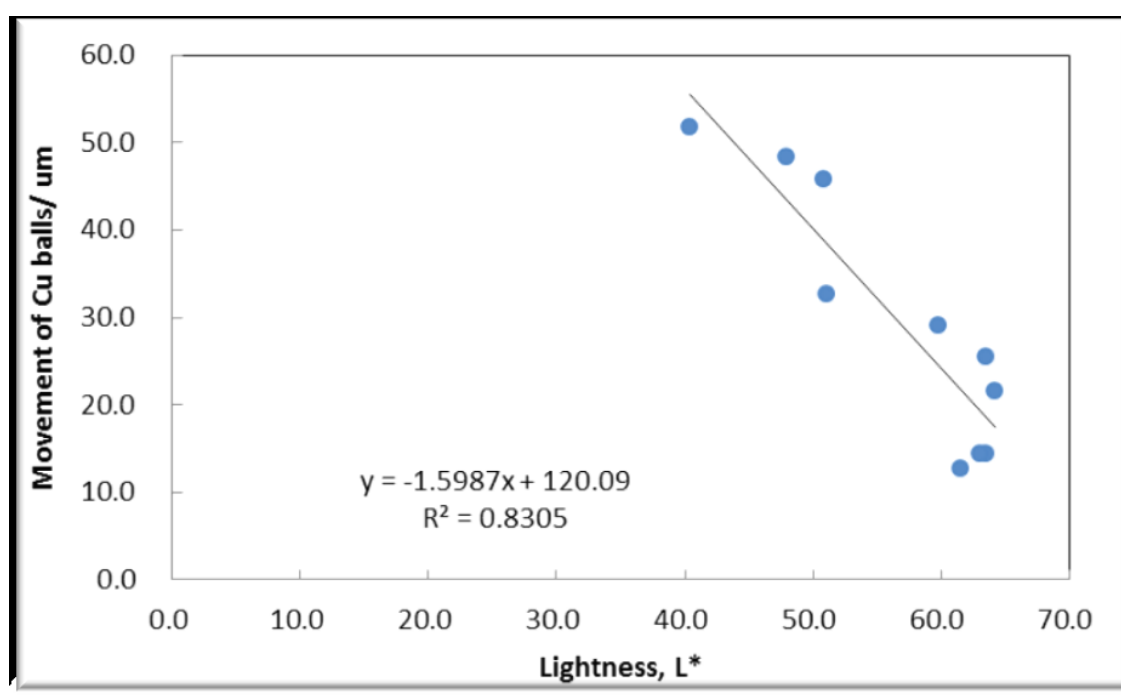


図3-10 銅ボールのL\*値 VS 円心間距離

図3-10よりL\*と円心間距離にも相関関係があることがわかる。寄与率は0.83であった。これにより数時間レベルでの測定が必要となる酸化膜厚の代替分析方法として、銅ボールの表面のL\*値を計測することで、セルフアライメント性を実装前に吟味できることがわかった。

### 3-2-5 まとめ

本節では銅ボールのセルフアライメント性の改善を検討した。バンプ上の銅ボールの位置ずれは、銅ボールの酸化膜厚に依存することがわかった。しかしながら酸化膜厚の分析は非常に長時間を必要とする。そこで銅ボールの明度を測定することで簡便な酸化膜厚の測定が可能であることがわかった。これにより短時間で工業レベルで十分に展開できるセルフアライメント性の高い銅ボールの使用が可能となった。

### 3-3 有機無機コーティング銅ボールのセルフアライメント性

#### 3-3-1 諸言

前節では銅ボールを半導体実装において使いこなすために、セルフアライメント性が低下していないか簡便に分析する方法を検討した。しかしながら保管条件などによってどうしても銅ボールが使用しにくい製造プロセスが発生する。そこで本節では最表面に薄膜コーティングを行うことで、はんだめっきほどの材料製造プロセスを必要としない耐熱性のコーティング銅ボールを検討することとした。

そこでコーティング材料の選定することとしたが、はんだ付けの際フラックスは電極パッドに最適化されている。そのため銅ボール表面処理に全く異なる耐熱性のコーティングを行うと、フラックスとの相性が悪く、最終的なはんだ付け性に悪影響を及ぼすことも考えられる。そこで従来電極パッドの表面処理として採用されている耐熱性のコーティングを銅ボールにも展開することとした。これにより同じフラックスを用いても、電極パッドおよび銅ボールの酸化膜を同時に除去できると思われる。

本節では2種類の有機および無機コーティングを銅ボール表面に行うことで耐熱性を高めて、より厳しい条件でもセルフアライメント性の高い銅ボールを作製、評価した。

### 3-3-2 銅電極の表面処理と処理方法

今回のコーティングでは2種類のコーティング剤を検討した。まず1つ目はCu-OSP(Organic Solderability Preservative)である。イミダゾール類の含有する処理液に銅の電極パッドを有する基板を基板ごと浸漬することで、表面にイミダゾール銅錯体被膜を形成する。これにより高密度な被膜を形成することで酸素の透過を阻害し、酸化膜の成長ができなくなる。(図3-11)この方法は有機物であることから安価に形成できることが特徴である。

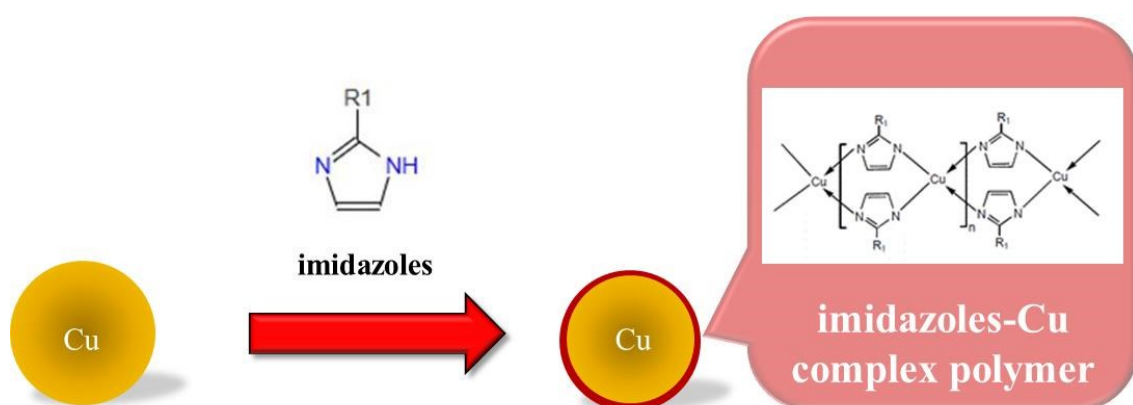


図3-11 Cu-OSP コーティングの被膜形成



次に無機コーティングとして金属コーティングを検討した。電極パッドでも様々なコーティングが導入されている。例えばニッケルめっきは銅材料からはいち成分へ銅が拡散して IMC が成長することを抑制する。これにより接合信頼性が向上する。またそれによる濡れ性の劣化を改良するために表面に極めて薄い金被膜を形成したりもする。今回は金属コーティングの中でも銀めっきに着目した。銀は非常に貴な金属であるため、銅材料に対してもめっきされやすく、とりわけ耐熱性に富む。EU を中心とする基板設計において使用されるケースもある。銀イオンを含有する無電解銀めっき処理液を利用し、銅ボールから銅イオンが溶出し、処理液中の銀イオンを還元して銀被膜を形成する方法で作製した。(図3-12)

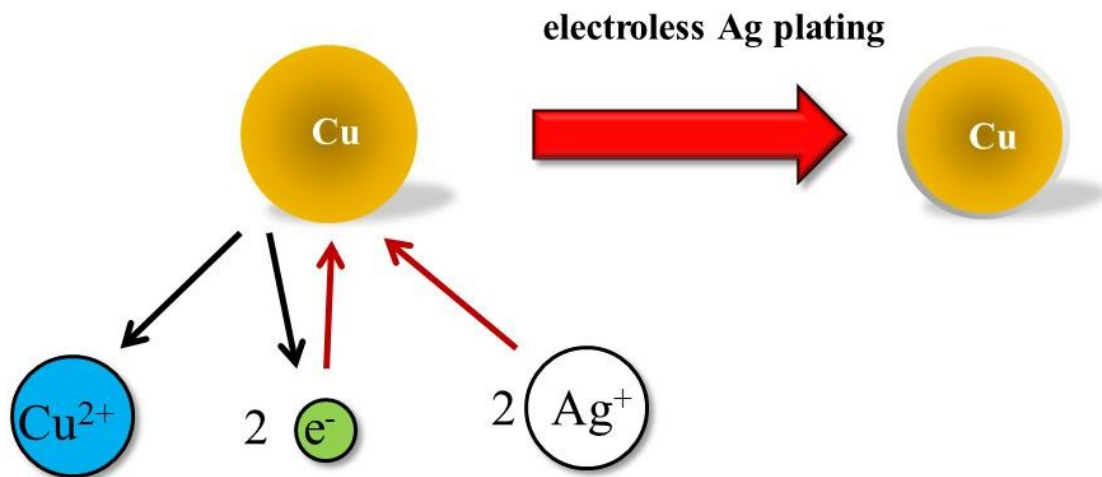


図3-12 無電解銀めっきの被膜形成

今回はこの2種のコーティングを行った銅ボールを作製、評価を行う。

### 3-3-3 Cu-OSP ボールおよび実装サンプルの作製

Cu-OSP ボールは平均球径 $250\text{ }\mu\text{m}$ の銅ボールを $40^{\circ}\text{C}$ に加熱した OSP 処理液 四国化成工業(株) GLICOAT-SMD F2 70ml 中に $1.0\text{ g}$ 混合した。3分間の攪拌混合後、溶液をろ過、純水で洗浄、 $100^{\circ}\text{C}$ で1分間乾燥することで Cu-OSP ボールを得た。

またこの Cu-OSP ボールを前節同様にはんだバンプを形成した基板サンプルを作製した。はんだペーストは千住金属工業(株)製 M705 GRN K2-V を使用した。基板に関して、電極の表面処理は Cu-OSP、SRO は $240\text{ }\mu\text{m}$ でレジスト厚 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、印刷はメタルマスクを用い、マスク厚は $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。この印刷されたペーストに銅ボールを1個ずつマウントした。リフロー条件は窒素雰囲気です室温から $245^{\circ}\text{C}$ までの区間を120sec、そのまま $245^{\circ}\text{C}$ にて120sec 加熱した。

### 3-3-4 無電解銀めっき銅ボールおよび実装サンプルの作製

Cu-OSP ボール同様に無電解銀めっき銅ボールも作製した。平均球径 $250\text{ }\mu\text{m}$ の銅ボールを室温化に無電解銀めっき処理液 四国化成工業(株) SSP-700M 70ml 中に $1.0\text{ g}$ 混合した。3分間の攪拌混合後、溶液をろ過、純水で洗浄、 $100^{\circ}\text{C}$ で1分間乾燥することで無電解銀メッキ銅ボールを得た。

Cu-OSP ボール同様にはんだバンプを形成した基板サンプルを作製した。はんだペーストは千住金属工業(株)製 M705 GRN K2-V を使用した。基板に関して、電極の表面処理は Cu-OSP、SRO は $240\text{ }\mu\text{m}$ でレジスト厚 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、印刷はメタルマスクを用い、マスク厚は $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。この印刷されたペーストに銅ボールを1個ずつマウントした。リフロー条件は窒素雰囲気です室温から $245^{\circ}\text{C}$ までの区間を120sec、そのまま $245^{\circ}\text{C}$ にて120sec 加熱した。

### 3-3-5 Cu-OSP ボールおよび無電解銀メッキ銅ボールのセルフアライメント性と耐熱性

まずセルフアライメント性に悪影響を及ぼすような外観上に変化がないか SEM 像を観察した。無処理の銅ボール、Cu-OSP ボール、無電解銀めっき銅ボールの SEM 像を図3-13に示す。

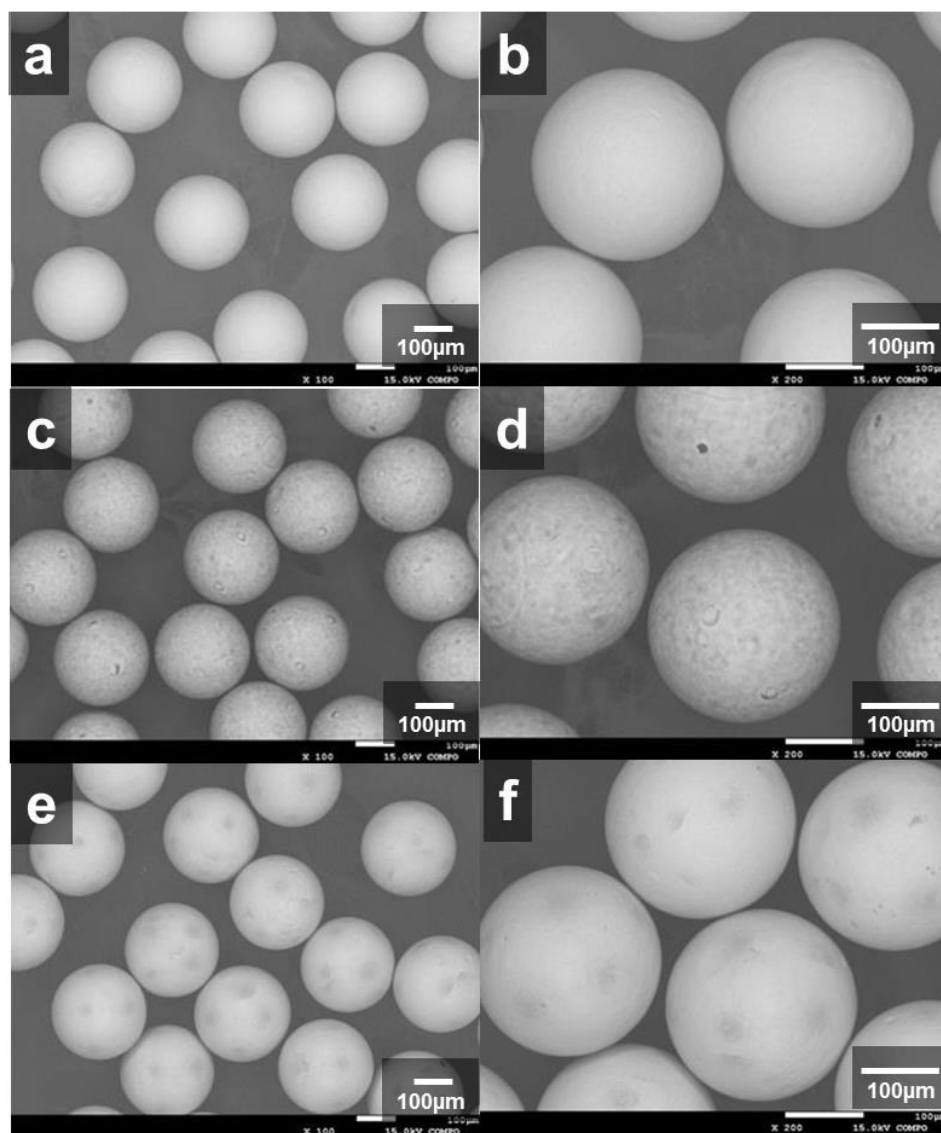


図3-13 銅ボール、Cu-OSP ボール、無電解銀メッキ銅ボールのSEM 像  
 (a)銅ボールx100, (b)銅ボールx200, (c)Cu-OSP ボールx100,  
 (d)Cu-OSP ボール x200, (e)無電解銀めっき銅ボール x100,  
 (f) 無電解銀めっき銅ボール x200

SEM 像からコーティング処理によって大きく形状が変化するなどの問題はな  
 いことがわかる。

次にエージング処理をしていないそれぞれの銅ボールでのセルフアライメン  
 ト性を観察した。今回すべてのサンプルを同日に評価したため、銅ボールの円  
 心間距離も前節の値と異なる。(図3-14)

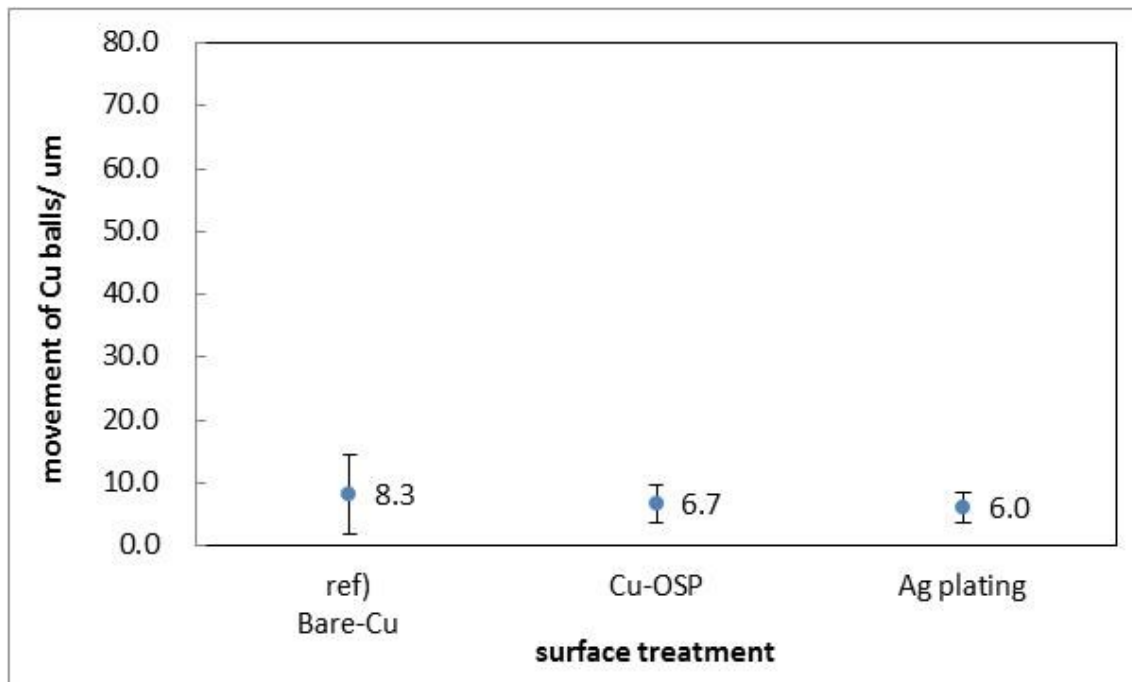


図3-14 銅ボール、Cu-OSP ボール、無電解銀めっき銅ボールのセルフアライメント性（初期状態）

図3-14よりコーティング銅ボールにおいてセルフアライメント性の低下はみられないことがわかった。加えて標準偏差をみれば銅ボールよりも円心間距離のばらつきは少なくなっていることがわかる。

次に高温多湿条件でのストレスの高い条件であったcで2週間の保管後の試験を行った。結果を図3-15に示す。

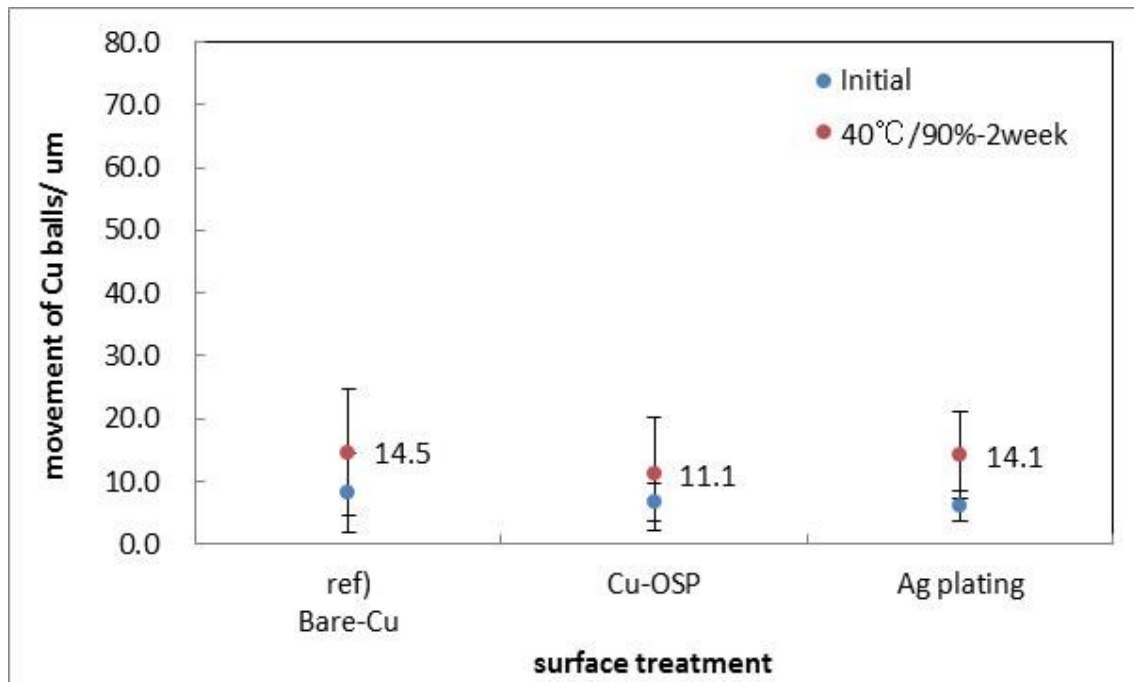


図3-15 銅ボール、Cu-OSP ボール、無電解銀めっき銅ボールのセルフアライメント性（40℃90%湿度—2週間エージング）

図3-15より銅ボール自体の円心間距離が比較的小さく収まっていることがわかる。前節での結果よりも小さい一方で標準偏差も大きいため、同じ条件でもロット間で大きく挙動がことなる不安定な材料であることが示唆される。今回の実験結果の上では円心間距離は小さく、コーティングしたものもそれ以下に収まり、良好なセルフアライメント性を示した。

最後に最も円心間距離が大きくなった高温エージングでのエージング試験を行った。こちらも前節同様に200℃にて10分間の加熱を行い、セルフアライメント性を観察した。(図3-16)

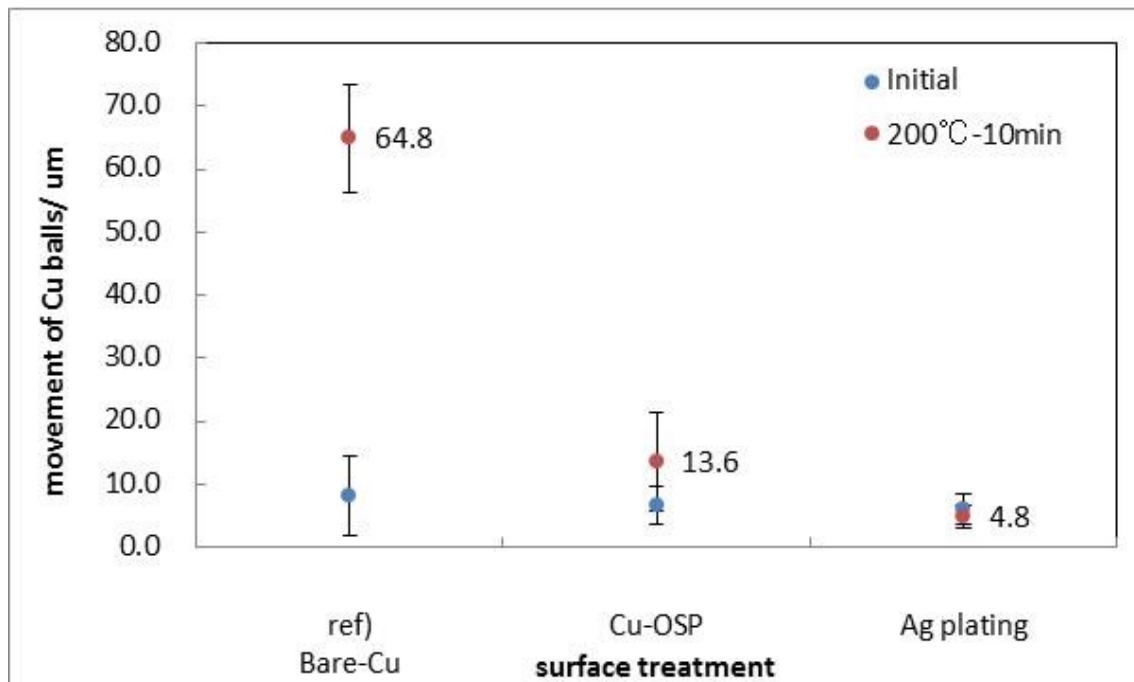


図3-16 銅ボール、Cu-OSP ボール、無電解銀めっき銅ボールのセルフアライメント性（200℃-10分間エージング）

図3-16から分かるように、高温エージングは銅ボールに非常に影響を与えやすく、円心間距離は60  $\mu\text{m}$ を超えるものとなった。しかしながら今回の目的である耐熱性コートを行うことにより Cu-OSP ボールでは非常に小さな円心間距離を実現し、さらには無電解銀めっき銅ボールでは初期状態同等の耐熱性を可能とした。各エージング条件における円心間距離を下表3-3にまとめる。

表3-3 銅ボール、Cu-OSP ボール、無電解銀めっき銅ボールのセルフアライメント性

銅ボールの表面処理		円心間距離 [μm]		
		銅ボール	Cu-OSP ボール	無電解Ag めっき 銅ボール
初期状態	平均値	8.3	6.7	6.0
	標準偏差	6.3	3.0	2.4
40°C90%湿度 -2週間	平均値	14.5	11.1	14.1
	標準偏差	10.1	9.0	6.9
200°C -10分間	平均値	64.8	13.6	4.8
	標準偏差	8.6	7.8	1.8

補足となるが今回のコーティングは処理温度、浸漬時間に応じてコーティング膜厚を上限値に収束するまで厚くすることが可能である。これにより必要な耐熱性を制御することも可能である。無電解銀めっき銅ボールではその外観からも浸漬時間が長くなるごとに銅特有の橙色から銀のもつ金属白色へと銀めっき厚さが変化していくことがわかる。(図3-17)



図3-17 銀めっき処理時間を変化させた銅ボールの外観変化

### 3-3-6 まとめ

本節では、銅ボールでは酸化されやすくエージング後に保持できなかったセルフアライメント性を、表面に Cu-OSP の有機コーティング、また無電解銀めっきの無機コーティングを行うことによって、エージング後も良好なセルフアライメント性を維持することができた。



### 3-4 まとめ

本章では、近年の3D半導体実装、中でもPoPへのコア材料の導入に対して、はんだめっきをしていないシンプルな銅ボールでの実装におけるセルフアライメント性の低下を、明度測定という簡便な方法で管理できることを示した。これによりはんだペーストと銅ボールのみというシンプルな実装が可能となる。また製造プロセス上で酸化してしまう工程を経ってしまう場合は、はんだめっきよりも単純な最表面のみの有機、および無機薄膜コーティングを行うことによって、高温条件でも耐えうる耐熱性の銅ボールを作製することに成功した。

## 参考文献

1. S. Sakatani, *et. al.*, Solderbility of BGA Joints between Cu Core Solder Balls with Sn/Ag Multi Plating and Ni/Au Coated Pads., J. Jpn. Inst. Electron. Packaging, Vol. 6, pp509-515, 2003
2. K. Uenishi, *et. al.*, Melting and Joining Behavior of Sn/Ag and Sn-Ag/Sn-Bi Plating on Cu Core Ball, Mater. Trans., Vol. 8, pp1833-1839, 2002
3. I. Shoji, *et. al.*, Growth Kinetics of Reaction Layers in Flip Chip Joints with Cu-cored Lead-free Solder Balls, Mat. Trans., Vol. 45, pp754-758, 2004
4. D. B. Mu, *et. al.*, Development of Cu-core Pb-free solder bumps, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, pp68-72, 2005
5. X. S. Wanga, *et. al.*, Effects of Solder Balls and Arrays on The Failure Behavior in Package-on-Package structure, Microelectron Rel., Vol. 54, No. 3, pp633-640, 2014
6. L. Meinshausen, *et. al.*, Electro- and Thermo-migration Induced Failure Mechanisms in Package-on-Package, Microelectron Rel., Vol. 52, No. 12, pp2889-2906, 2012
7. マイクロ接合・実装技術編集委員会監修, マイクロ接合・実装技術, 産業技術サービスセンター, 2012
8. [Online]. Available: <http://www.shinko.co.jp/product/sip/mcep.html>

## 第4章

# ソフトウェア対策と 次世代実装用 低 $\alpha$ 線量材料

## 第4章 ソフトエラー対策と次世代実装用低 $\alpha$ 線量材料

### 4-1 諸言

#### 4-1-1 はじめに

$\alpha$ 線によるソフトエラーの概念は1978年から報告されているが、半導体実装材料および方法の変更に伴い、ソフトエラー対策も日々変化している。例えば第3章にて銅ボールを用いた3D半導体実装を紹介したが、この銅ボールもこれまでにない材料であるため、低 $\alpha$ 線量対策が必要となる。本章ではこの材料設計についても述べる。他にもより正確に、誰でも同じ測定結果が出せるように $\alpha$ 線量の測定方法も現在進行形で変わりつつある。そのような中で、どの半導体実装にも対応できるよう、元の地金等の原材料段階から使用しうる元素の低 $\alpha$ 線量材料開発が進んでいる。原材料の $\alpha$ 線量測定方法も残存する放射性同位体の壊変により経時変化という課題があるため、この点に関しても測定方法の最適化が行われている。本節ではこれらのトピックスに着目する。

#### 4-1-2 ソフトエラーと次世代実装

半導体設計はより小型化、高密度化が進み、これまで低 $\alpha$ 線量が求められなかった部品まで低 $\alpha$ 線量化が求められたり、従来以上に少ない $\alpha$ 線量を要求される傾向にある。はんだ材料としては主となる錫の低 $\alpha$ 線量化は当然であるが、昨今では0.0010cph/cm<sup>2</sup>未満という装置の検出限界までの低 $\alpha$ 線量化が進んでいる。Sn-Pb組成の使用用途が限定されたために、鉛の低 $\alpha$ 線量材料は比較的要望が少なくなった。しかし現在進行形でPbフリー組成の開発に伴う元素群の開発が積極的に行われている。

はんだ材料に関しては後に詳細を議論するが、低 $\alpha$ 線量材料ははんだ材料のみでない。電極等のめっき材料ははんだ材料同様に低 $\alpha$ 線量金属を用いればよい。次に樹脂基板等の有機物に関しては軽元素であるため、 $\alpha$ 壊変をするような重元素不純物が含まれにくく、もともと低 $\alpha$ 線量材料となっている例が少ない。そこでその中間に位置するケイ素やアルミが問題となることもある。プリント基板やパッケージを封止するアンダーフィルと呼ばれる樹脂はそれのみでは熱膨張や放熱性が十分でなく、シリカやアルミナといったセラミクス粉末（シリカフィラーやアルミナフィラー）が混練される。このような元素までも低 $\alpha$ 線量材料の開発が要求されている。またホウ素に関しては軽元素である

が、それ自身が宇宙線を放射する放射性同位体をもつため、高含有量となると問題視される。(図4-1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [99]	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3		72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]		104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [272]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Uut [284]	114 Fl [289]	115 Uup [288]	116 Lv [293]	117 Uus [293]	118 Uuo [294]
			57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm [145]	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.1	71 Lu 175.0
			89 Ac [227]	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np [237]	94 Pu [239]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

	α線の放射性元素を含む材料のうち、はんだ以外の半導体材料で主に使用される元素
	α線の放射性元素を含む材料のうち、はんだまたははんだ付け用の電極で主に使用される元素

図4-1 はんだ材料と半導体材料におけるソフトエラー対策が必要な元素

#### 4-1-3 $\alpha$ 線量測定方法の発展

$\alpha$ 線量の測定方法は当初、ソフトエラー同様にシリコンに材料を近接させて、それにより $\alpha$ 線を照射、電離作用によりパルス電流が流れ検出、これをエネルギー順位ごとに分けて解析といった半導体を用いた検出が行われていた。(図4-2、図4-3)しかし高精度化、測定装置の小型化が進みガスプロポーションアル型が現在の標準となっている。検出体として半導体ではなく、電極ワイヤーを用いて電流を流している。材料が $\alpha$ 線を放射すると、中に充填しているアルゴンガスが電離し、その電離したイオンが電極ワイヤーと衝突しパルス電流が流れる。このパルス電流を1つのアルファ粒子としてカウントする。これにより0.0020cph/cm<sup>2</sup>までの $\alpha$ 線量が測定できる。(図4-4)但しこのガスプロポーションアル法に変化したことで、アルファ粒子のエネルギー情報は得られなくなった。(図4-5)

(a)



(b)

■計測ブロック図

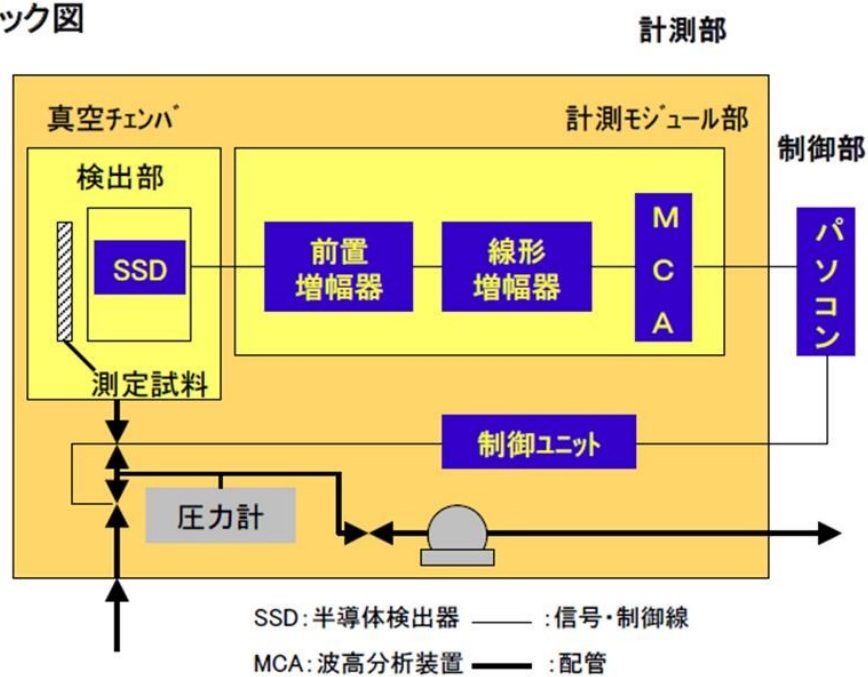


図4-2 半導体型 $\alpha$ 線量測定装置(a)外観写真(b)計測ブロック図

\*引用元：<http://www.hitachi-power-solutions.com/analysis/technicaldata/figure/arufa.pdf#search='%CE%B1%E7%B7%9A+HITACHI+%E3%82%A8%E3%83%8D%E3%83%AB%E3%82%AE%E3%83%BC>

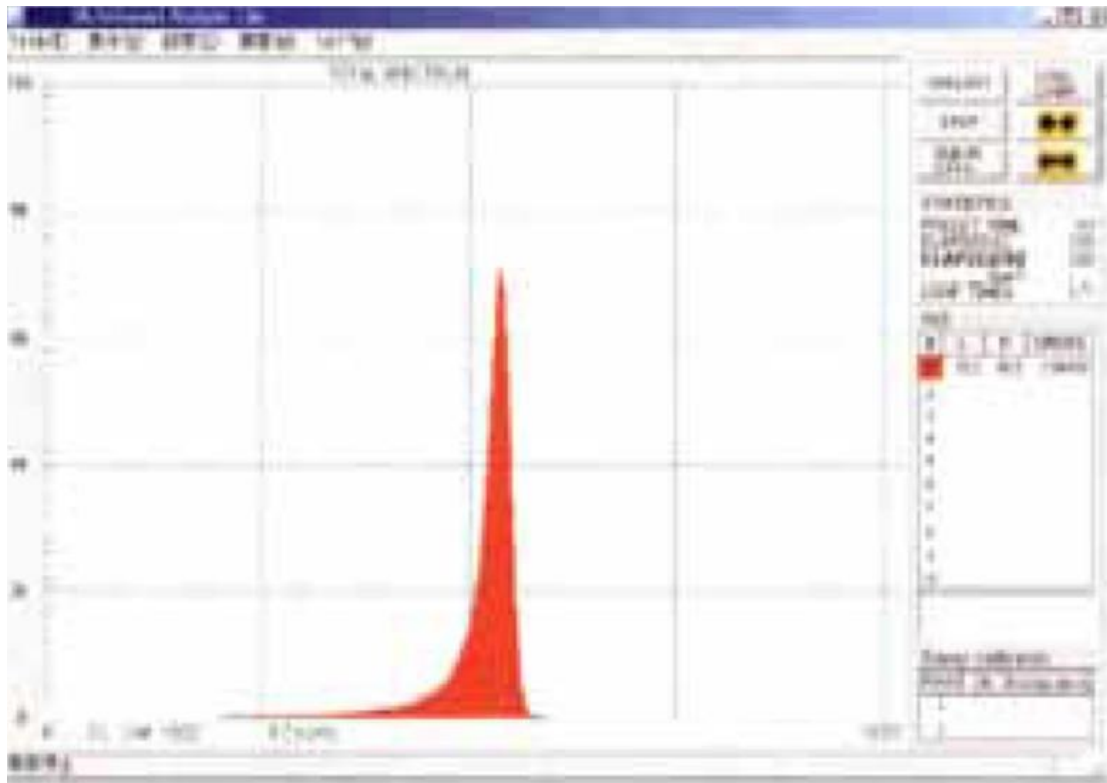


図4－3 半導体 $\alpha$ 線量測定装置の測定結果例  
\*引用元は図4－2と同じ



(a)



(b)

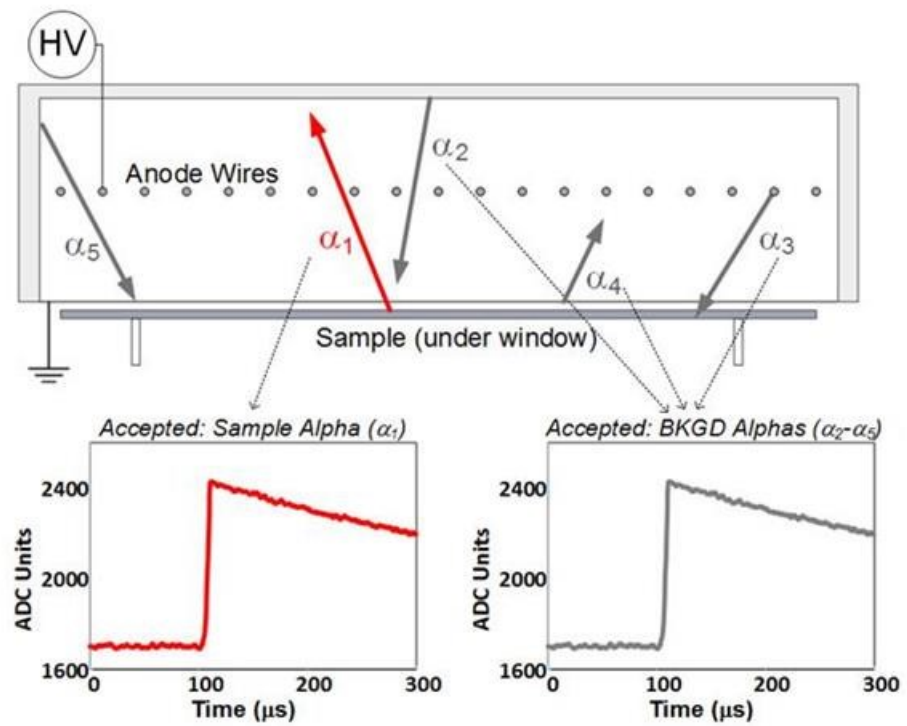


図4-4 ガスプロポーション型 $\alpha$ 線量測定装置(Alpha Sciences Inc.)  
(a)外観写真(b)計測ブロック図

\*引用元：(a) <http://www.alphacounting.com/ASI-1950-frontandrear.htm>  
(b) <http://www.xia.com/>

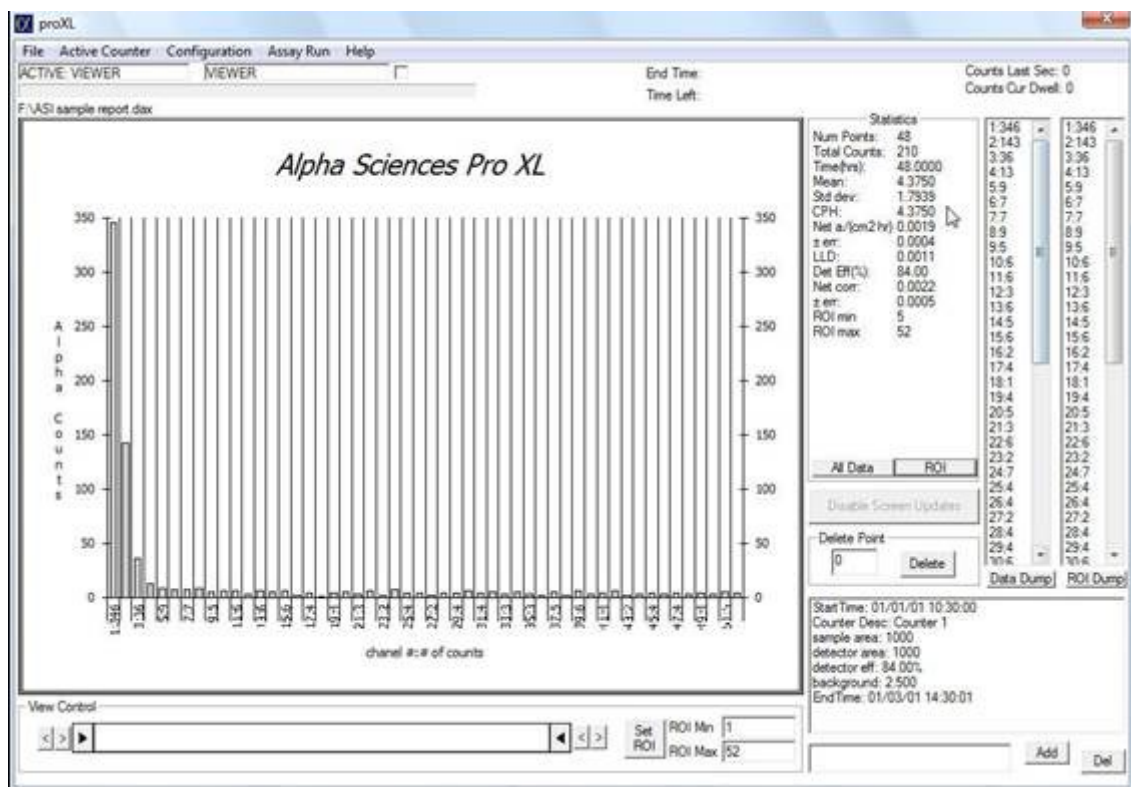


図4-5 ガスフロー型 $\alpha$ 線量測定装置の測定結果例  
\*引用元は図4-4aと同じ

このガスプロポーションアル法が標準化され、さらに様々な測定条件が最適化された。<sup>1</sup> 例えばガスはアルゴンガスのみではアルゴンイオンの電極へのイオン移動が直線的に進みにくく広がりやすい。そのためメタンを10%含有するPRガスが使用される。またガス中には空気中のラドンを含有し、これが壊変して $\alpha$ 崩壊してしまう。そのためラドンの半減期を配慮してボンベ充填後に3週間の保管が推奨されている。もちろん測定装置にサンプルをセットする際、空気が入ってしまう。そのため空気を十分に排出するためガス置換を行わなければならない。またこの検出機構はアルファ粒子の方向が検出可否を左右する。極端な例では、材料表面から水平方向にアルファ粒子が放射すれば、電極ワイヤーに接触することはない。そのため検出可能な $\alpha$ 線量はその方向で決まってしまう。同様に、材料が外周上に存在すると $\alpha$ 線量の検出が外周側で不可能となってしまう。そのため材料はなるべく中央に配置する必要があり、配置場所に応じて、 $\alpha$ 線量の検出効率が異なることも報告されている。(図4-6)このようなガスプロポーションアル法の検出限界は0.0020 cph/cm<sup>2</sup>とされている。

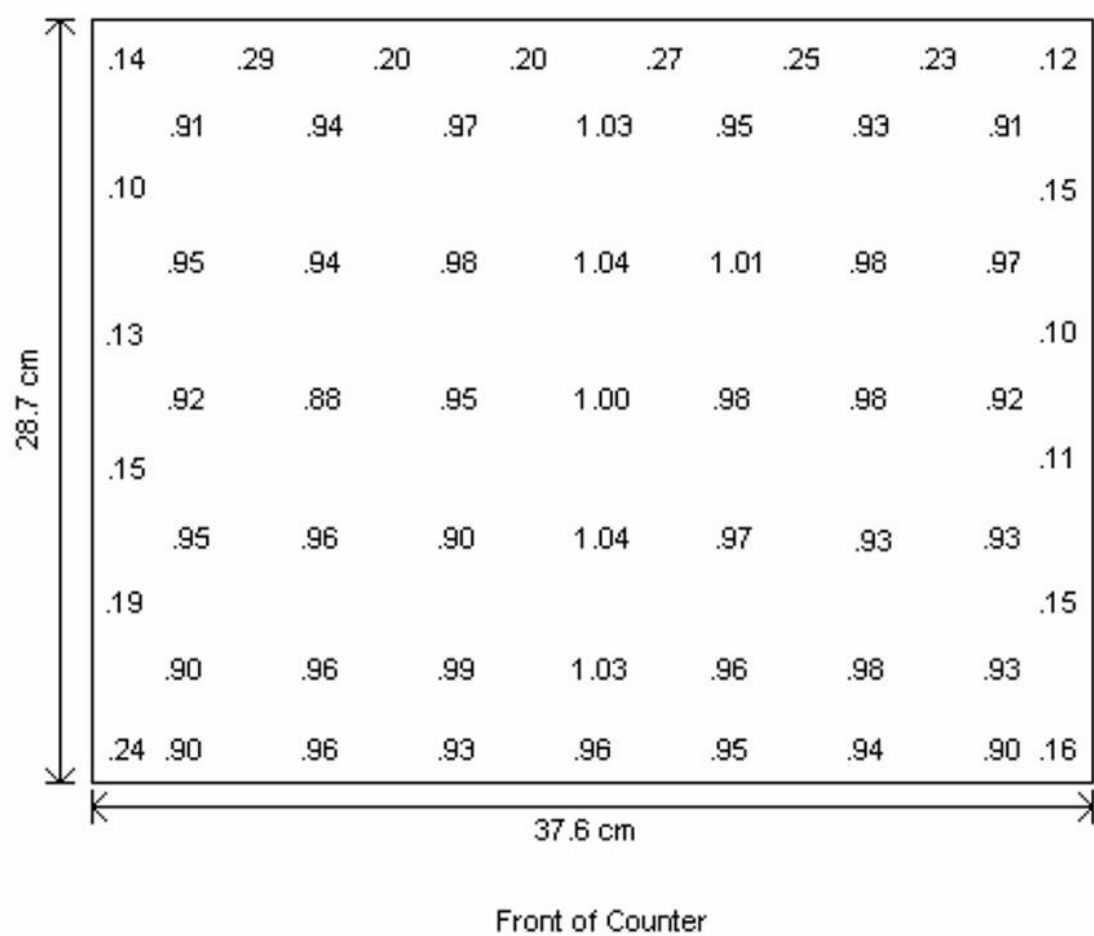
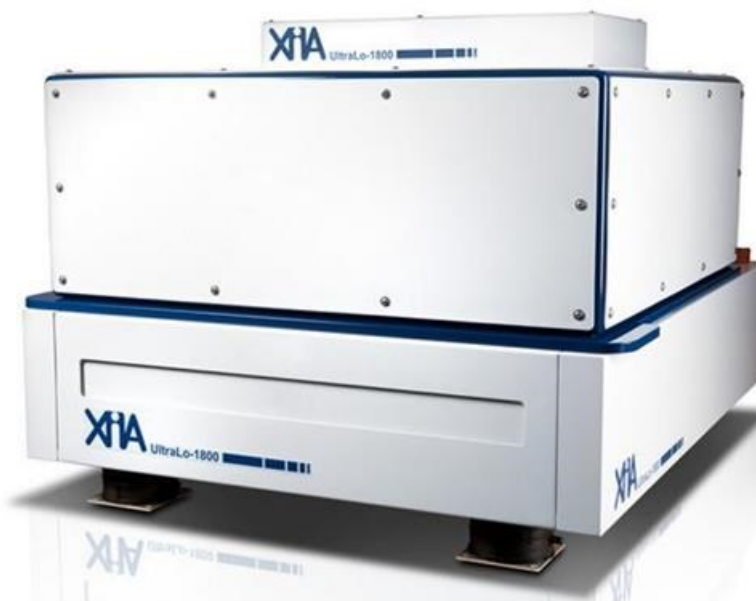


図4-6 サンプルの配置の $\alpha$ 線量検出効率

さらなる低 $\alpha$ 線量の測定、またエネルギー情報の分析のために新たな装置が開発された。これがイオン化法である。ガスプロポーショナル法はアルファ粒子がイオン化したアルゴンイオンをそのまま電極に接触する機構であるのに対し、イオン化法はイオン化したアルゴンを電圧を付与した天井面電極まで垂直移動させて検出する。そのためアルファ粒子の移動方向に依存しない。(図4-7)さらにサンプル下面と天井面とで通電することで、アルファ粒子の観測に要した移動時間も測定できる。これにより側面や天井面から放射した $\alpha$ 線が存在しても、移動時間が異なるためにエラープロットとして除去できる。また得られた $\alpha$ 線のエネルギー情報は、その放射元素さえも特定可能となる。(図4-8)<sup>2</sup>このようなイオン化法での測定方法も標準化されつつあるが、検出感度が良いあまり誤差要因がさまざまある。湿度やガス不純物の影響により $\alpha$ 線量が変化するため、ガス状態のガスを使用せずに、高純度液状ガスを直前に気化して使用する。他にも宇宙線の影響を受けて標高の高い立地では $\alpha$ 線量が高く出やすく、建築物の構造(上に天井の少ない階数が低い建物、または高層の階ほど)により宇宙線の検出をしてしまう。理想としては標高の低い立地で、高層ビルの1Fに配置するなどが望ましい。このように各種 $\alpha$ 線量に影響する要因を解析し、測定方法を最適化している途上である。<sup>3</sup>

(a)



(b)

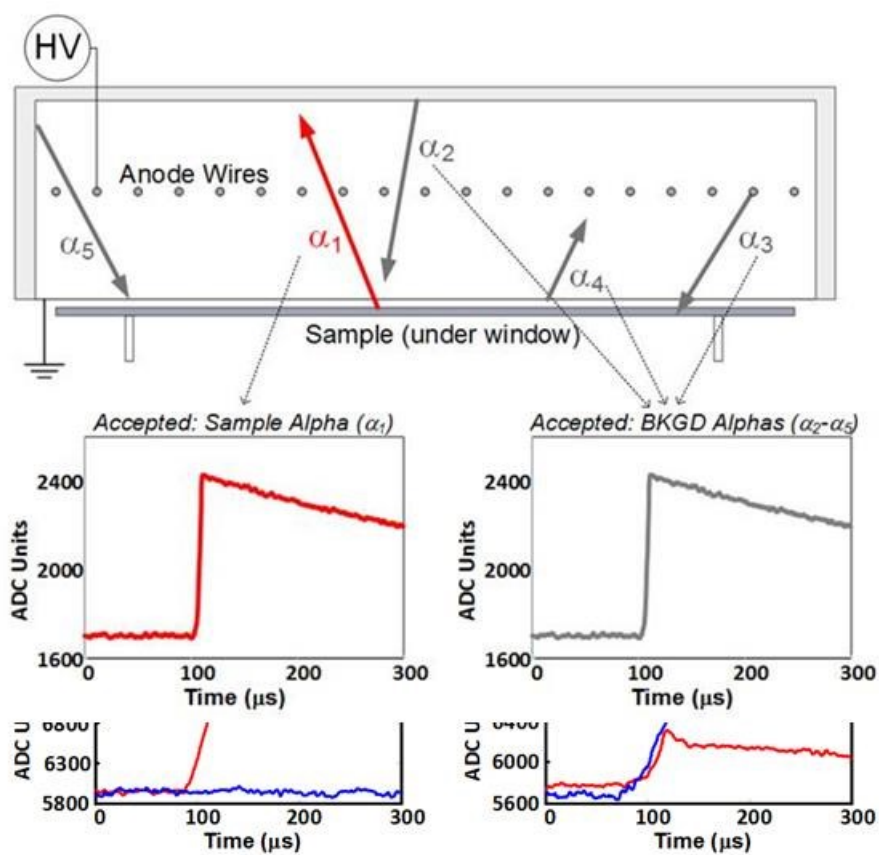


図4-7 イオン化型 $\alpha$ 線量測定装置(XIA LLC)

(a)外観写真(b)計測ブロック図

\*引用元：<http://www.xia.com/>

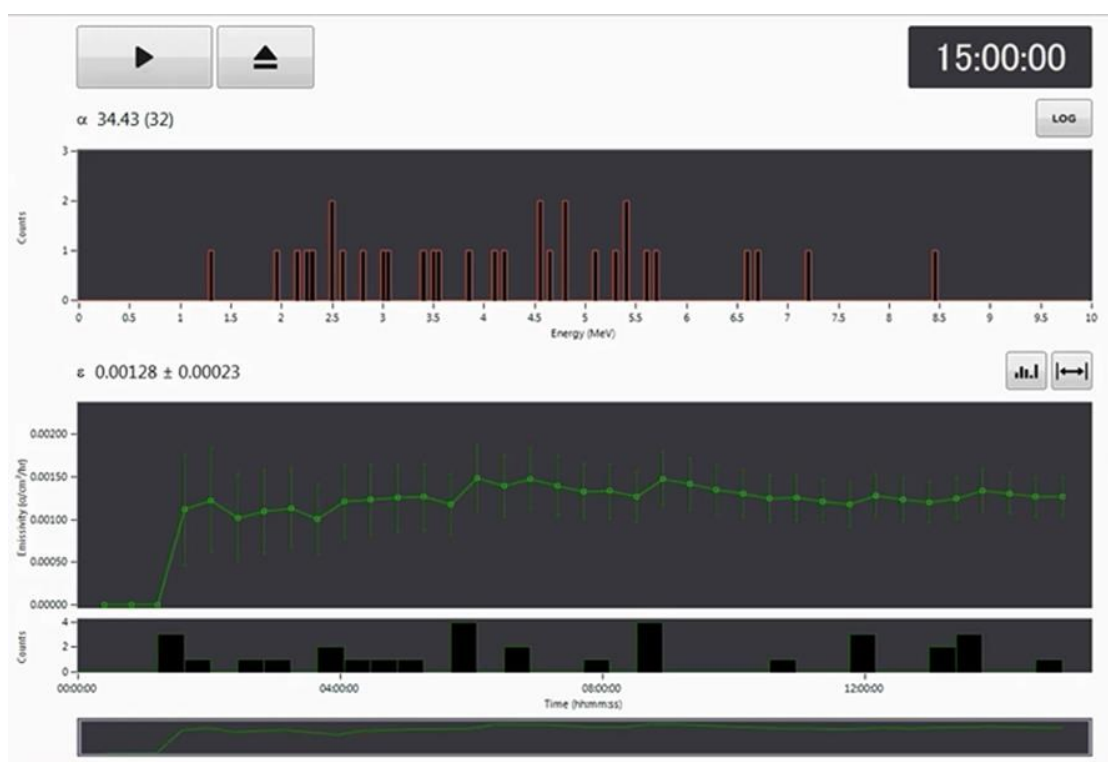


図4-8 イオン化型 $\alpha$ 線量測定装置の測定結果例

\*引用元は図4-7と同じ

#### 4-1-4 はんだ材料の低 $\alpha$ 線量材料化

ここでは低 $\alpha$ 線量材料の中でも、はんだの原材料となる元素に着目する。具体的には錫<sup>4</sup>、銀<sup>5</sup>、銅<sup>6</sup>、インジウム<sup>7</sup>、ビスマス<sup>8,9</sup>である。

まず錫に関して、はんだの主成分となるため非常に低 $\alpha$ 線量の材料が求められる。基本的な考え方はどの元素も共通であるが、高純度化により放射性元素を含むあらゆる不純物元素を除去することにある。昨今では純度5N、いわゆる99.999%以上の高純度錫によって、 $\alpha$ 線量の測定限界である0.0010 cph/cm<sup>2</sup>以下にまで $\alpha$ 線量を低下させることが報告されている。一般的に流通する錫が3N、99.9%以上の純度であることから、低 $\alpha$ 線量化が難しいことがわかる。

次に銀、銅、インジウムである。これらは比較的低 $\alpha$ 線量化が容易である元素群である。最初に銀とインジウムは高価格な金属元素であり、銀であれば4N、99.99%が一般流通する純度であり、高純度品も多数存在する。またインジウムもITO電極用にITOグレードという純度帯が存在し、4N5、99.995%以上の純度が汎用品である。このため一般流通する材料がそもそも高純度であり、さらなる高純度品も既に存在するため、それらで低 $\alpha$ 線量材料としての使用が可能となっている。また銅に関しては、安価であり導電性が極めて高く、これまで様々な電子配線等に用いられてきた。そのため高付加価値の高純度銅に対する要求もあり、そのような材料であれば0.0010 cph/cm<sup>2</sup>以下程の極低 $\alpha$ 線量レベルを満たすことができる。

最後にビスマスである。これはかつて鉛が経験した放射性同位体をもつ元素である。ビスマスを例え純度100%にしても、放射性同位体含有すれば、低 $\alpha$ 線量化は実現しない。例えば<sup>214</sup>Bi、<sup>210</sup>Biは $\beta$ 壊変を経てそれぞれ<sup>214</sup>Po、<sup>210</sup>Poとなる。これらが $\alpha$ 壊変をして $\alpha$ 線を放射しながら<sup>210</sup>Pb、<sup>206</sup>Pbへと壊変する。従来の精錬に用いる試薬、部材でさえ $\alpha$ 線量増加の要因となるため、 $\alpha$ 線量を増加させない精錬プロセスを最適化しているが、それでも $\alpha$ 線量が最小となる報告は、1桁 $\alpha$ 線量の高い0.0100 cph/cm<sup>2</sup>以下である。ビスマスは低温はんだとして重量の半分程度を使用し得るため、今後も0.0010 cph/cm<sup>2</sup>以下の材料開発が求められる。

#### 4-1-5 材料 $\alpha$ 線量の経時変化

材料 $\alpha$ 線量の経時変化に関して本節では議論するが、古くから検討されている放射系列に挙げられる放射性元素の経時変化による崩壊に加えて、最近報告されたポロニウムの拡散の2つを説明する。

まず1つ目は第1章でも述べた、放射性元素の崩壊による $\alpha$ 線源の発生であ



る。例え  $^{210}\text{Po}$  が存在しなくとも、Bi, Pb といった不純物に極微量含まれる放射性同位体は、経時変化により  $^{210}\text{Po}$  へと壊変し、 $\alpha$  線を発生させてしまう。一般的に  $\alpha$  線量の経時変化というこの現象を指す。<sup>10, 11, 12</sup>

次の  $\alpha$  線量の経時変化は  $^{210}\text{Po}$  の拡散である。最近の研究において地金の錫インゴットにおいて、ポロニウムが偏析すること、そしてそれにより  $\alpha$  線量が異なることが報告されている。<sup>13</sup> ポロニウムといえど、あくまで不純物元素であり偏析は一般的な事象である。ポロニウムの場合析出しにくく、錫インゴットの直方体形状において、中央の部分が最後に冷却されて固体となるため、その部分に偏析すると報告された。表面側の錫、中央の錫をそれぞれ切り出して、再度加工するとそれぞれ異なる  $\alpha$  線量を示すというものである。

このように偏析したポロニウムは経時変化と共にエントロピー的に有利な拡散状態へと変化し、ポロニウムが均一な状態になろうと自発的に変化する。これはインゴットに限った話ではなく、鑄造にて製造された錫の  $\alpha$  線量測定用のシートがあれば、シート中央にポロニウムは偏析し  $\alpha$  線量が検出しにくい。しかし経時変化によって表面や表面近傍にもポロニウムが拡散してくれば、それらの  $\alpha$  線量を検出できるようになり、 $\alpha$  線量が増加する。

#### 4-1-6 次世代実装と低 $\alpha$ 線量材料

本章では次の2つの次世代実装における低  $\alpha$  線量材料に関する課題に着目する。

第一に低  $\alpha$  線量の銅ボールである。第3章にて取り扱った銅ボールも低  $\alpha$  線量化が求められる材料の1つである。はんだとはことなる銅ボール特有の挙動を示すため、これを解決する。

次に低  $\alpha$  線量領域の  $\alpha$  線量測定方法の検討である。昨今はんだ合金用の錫地金の  $\alpha$  線量測定方法の最適化が報告されているが、イオン化型での測定のみにはすぎない。半導体業界で汎用装置となっているガスプロポーショナル型装置での測定方法の再現性を確認したところ、イオン化型と全く異なる挙動を示した。今回、その挙動の違いの原因を追究した。

## 4-2 次世代実装用銅ボールの低 $\alpha$ 線量化

### 4-2-1 諸言

本節では低 $\alpha$ 線量の銅ボールの開発を行う。第3章で記述した銅ボールは、もちろんチップ近接では低 $\alpha$ 線量化が求められる。しかしながら今回、低 $\alpha$ 線量化の解決方法である高純度材料の使用では銅ボールが製造できないことがわかった。材料と製造プロセスに着目することで低 $\alpha$ 線量銅ボールの具現化を試みた。

### 4-2-2 高純度銅地金を用いた銅ボールの作製

従来、一般的な低 $\alpha$ 線量材料の設計方法として知られる、高純度材料を用いて銅ボール製造を試みた。今回使用した銅材は極めて高純度である6N銅材(純度99.9999%以上)である。銅材を1200℃にて45分間加熱溶融し、アトマイズ法にて平均球径275 $\mu$ mとなる銅ボールを製造した。この高純度銅ボールのSEM像を図4-9に示す。また通常純度の銅ボールと高純度銅ボールの光学顕微鏡写真を図4-10に示す。

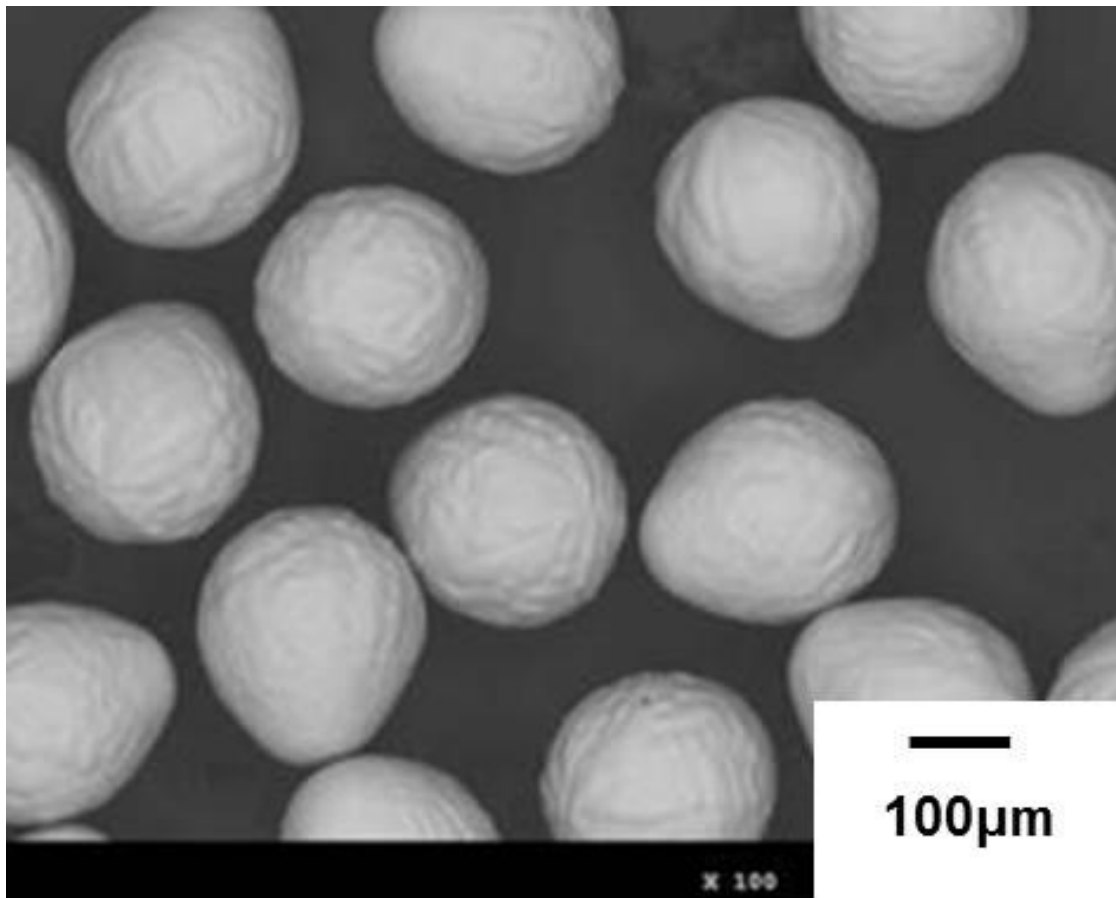


図4－9 高純度銅ボールのSEM像



図4－10 高純度銅ボールと通常純度銅ボールのSEM像

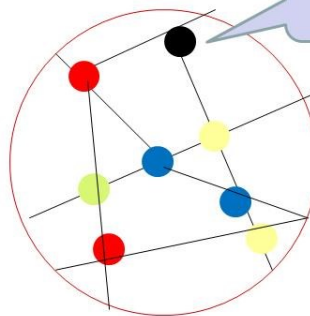
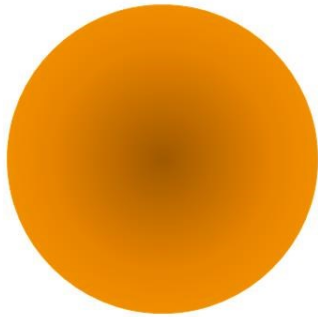
高純度銅ボールは図4-9の通り非常に凹凸の多い形状であることがわかる。これは銅ボールの使用される積層型半導体のスペーサーとして使用する際、スペーサー高さが一定とならないため望ましくない。この形状の違いは図4-10の光学顕微鏡写真からも明瞭である。そのため低 $\alpha$ 線量の銅ボール設計は従来と異なる方法で低 $\alpha$ 線量化しなければならない。

参考までにこの銅ボールをガスプロポーション型 $\alpha$ 線量測定装置にて $\alpha$ 線量を測定すると $<0.0010\text{ cph/cm}^2$ となり、装置検出限界以下の最低 $\alpha$ 線量となった。

#### 4-2-3 低 $\alpha$ 線量銅ボールの設計ストラテジー(1)

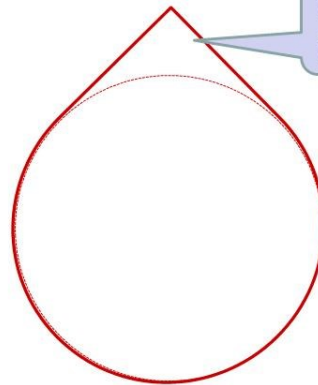
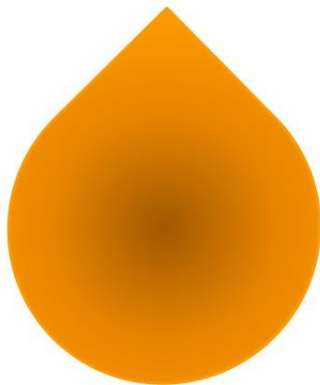
まず、今回の高純度銅ボールでの凹凸の大きい形状を形成したメカニズムを推測する。アトマイズ法では溶融した銅の液滴を冷却することで、表面張力によって丸まった球状銅粉末を回収している。この冷却過程において、不純物元素は結晶核として機能し、それらの点から微細な結晶粒によって固まっている。しかし今回の高純度銅材料では、結晶核となる不純物元素が極めて少ない。そのため銅の結晶方位に結晶粒が成長を続け、今回の凹凸を形成したと考えられる。(図4-11)

## 通常純度



不純物元素  
= 結晶核

## 高純度



結晶方位への  
結晶粒の成長

図4-11 銅ボール変形の推定メカニズム

そこで銅ボール形成時に結晶核となるものを増量させたい。しかしながら不純物元素を添加すれば高 $\alpha$ 線量となりかねないので、 $\alpha$ 線を上昇させない元素が適切である。今回、銅ボールの造球時に酸素濃度を上げる方法を検討した。一般的に酸化被膜を形成させないために、アトマイズ法では窒素ガス雰囲気などでの造球が知られている。酸素濃度を上げれば、酸化銅を形成することで結晶核として機能し、さらに銅ボール成形後に酸洗浄することで、酸化被膜は除去できると考えた。この方法の利点として、酸素ガスは $\alpha$ 線量を増加させる元素も含みにくい点であることである。

#### 4-2-4 高酸素濃度での高純度銅ボールの作製

ここまでの銅ボールの製造は300ppmで製造されていた。そこで不純物としての酸化銅の形成を促進するために、アトマイズの雰囲気酸素濃度を500ppm、700ppm、900ppm、1100ppmに酸素量を増加させた。SEM像を図4-12、図4-13、図4-14、図4-15、図4-16に示す。

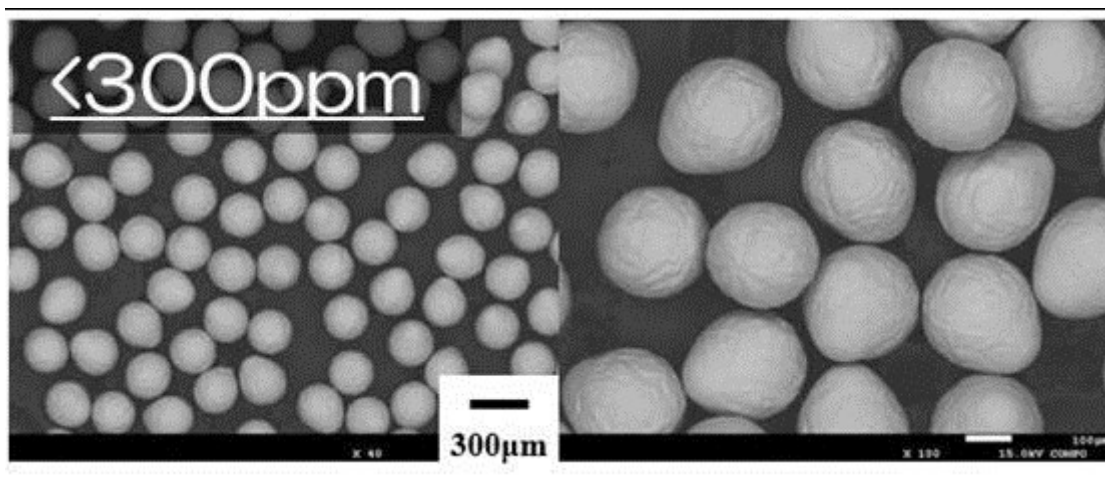


図4-12 高純度銅ボール SEM 像(造球時酸素濃度300ppm以下)

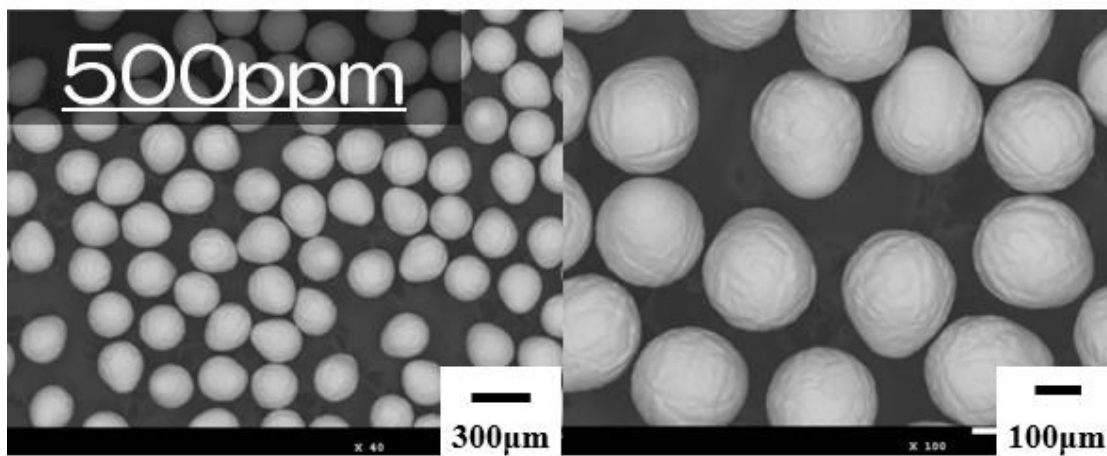


図4-13 高純度銅ボール SEM 像(造球時酸素濃度500ppm)

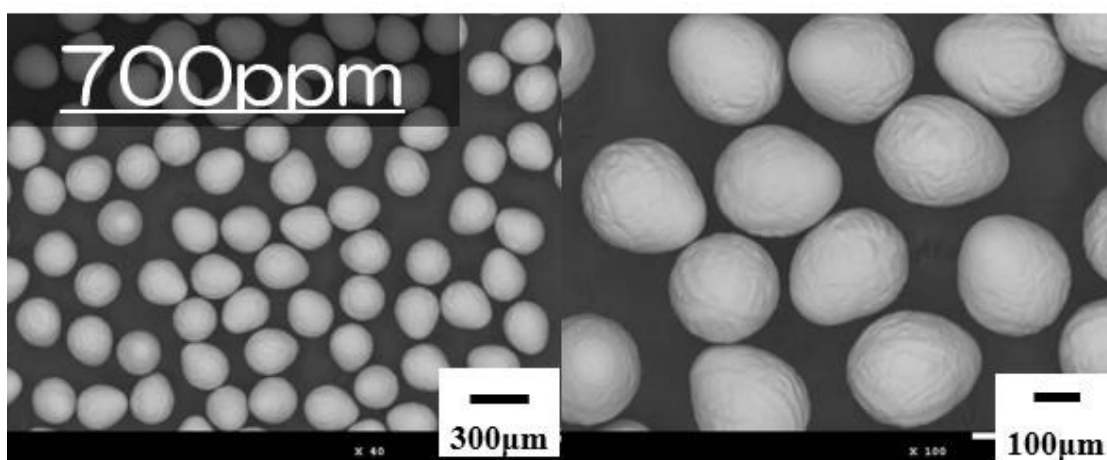


図4-14 高純度銅ボール SEM 像(造球時酸素濃度700ppm)

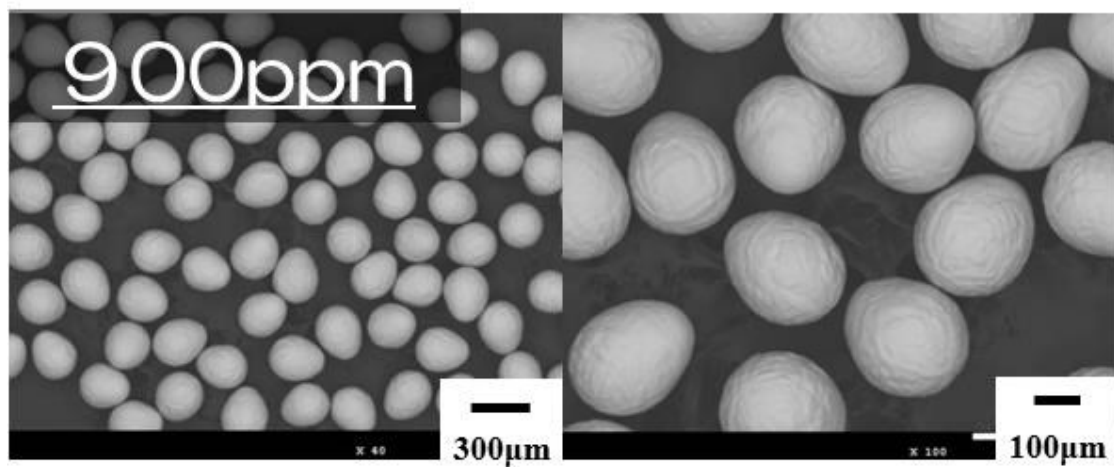


図4－15 高純度銅ボール SEM 像(造球時酸素濃度900ppm)

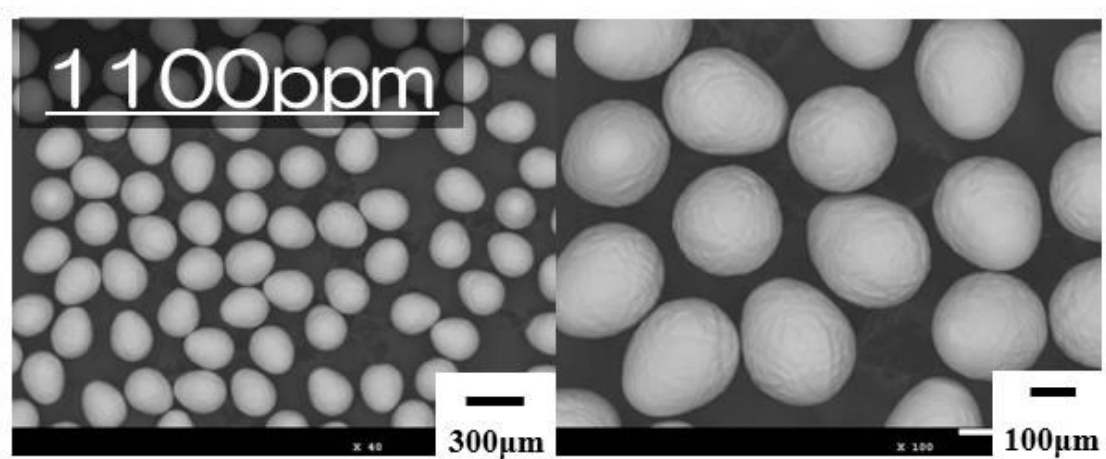


図4－16 高純度銅ボール SEM 像(造球時酸素濃度1100ppm)



SEM 像の通り、酸化銅を形成すると凹凸がさらに大きくなる結果となってしまった。そのため別の不純物元素による銅ボール設計が求められる。

#### 4-2-5 低 $\alpha$ 線量銅ボールの設計ストラテジー(2)

酸化銅を用いた不純物の増加、および銅ボールの凹凸の軽減を試みるも、造球系内の酸素濃度を増加させても、形状が整うことはなかった。そこで従来低 $\alpha$ 線量材料には用いられない、通常の低純度銅材での銅ボールの製造、および $\alpha$ 線量の計測を行った。

従来、低 $\alpha$ 線量材料としては高純度材料が必須であった。しかしながら、この考え方はハンダ合金に使用する原料に対しての考え方である。はんだ材料の融点は SAC 系でさえ 217℃程度であるため、400℃以上の加熱は通常行われない。一方で銅ボールの製造は、銅の融点以上の加熱が必要であり、1100℃以上の加熱が必須となる。その中で主なソフトエラーにおける $\alpha$ 線の発生源とされる $^{210}\text{Po}$ 、ポロニウム<sup>210</sup>の沸点は 962℃であり揮発性である。そのため銅ボール製造時はもちろん、銅鋳からの精錬プロセスにおいても多々ポロニウムが除去されている可能性がある。そのため低純度での銅ボールの製造と $\alpha$ 線量の計測を行うこととした。

#### 4-2-6 通常純度銅ボールの $\alpha$ 線量測定

JIS 規格において銅材は各種あるが、今回はリン脱酸銅（3N 材）、無酸素銅（4N5 材）の2種類を検討した。銅材料を変更した以外、製造方法は全て同一とした。それぞれの銅ボールの SEM 像を図 4-17、図 4-18 に示す。

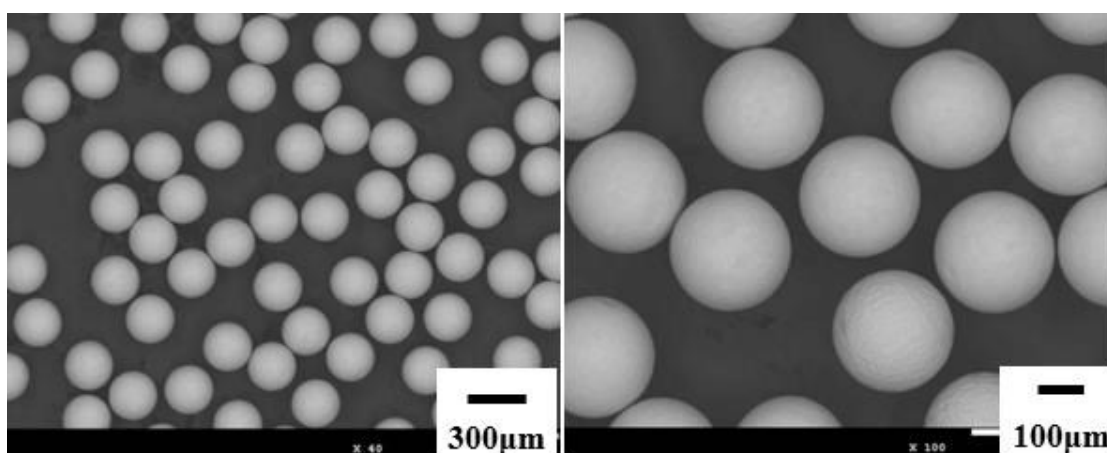


図4-17 リン脱酸銅を用いた銅ボール SEM 像

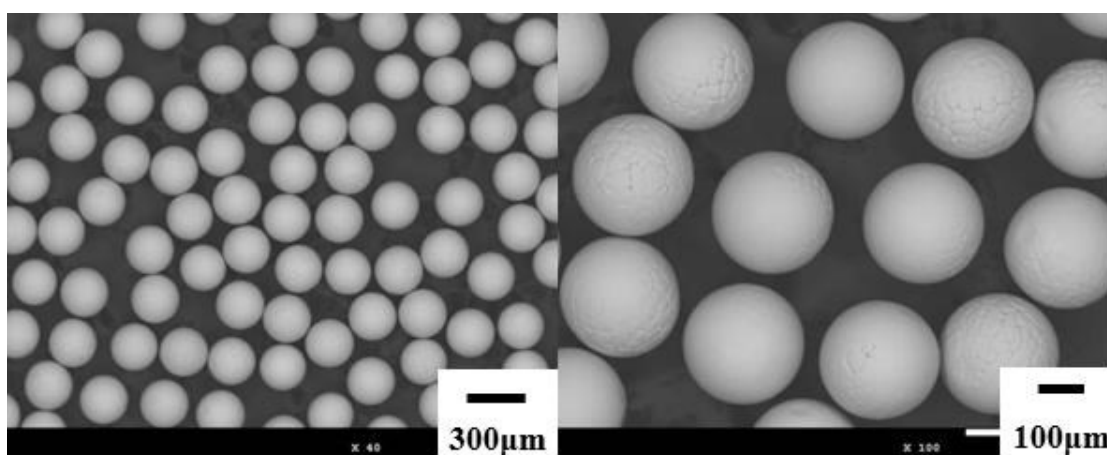


図4-18 無酸素銅を用いた銅ボール SEM 像

SEM 像から見てわかる通り、不純物元素が多いことで形状の整った銅ボールが得られた。次にこれらの $\alpha$ 線量を測定した。条件は高純度銅ボールと同一である。銅ボールと元の銅材の $\alpha$ 線量を表4-1に示す。

表4-1 銅材と銅ボールの $\alpha$ 線量

サンプル	純度	$\alpha$ 線量 [cph/cm <sup>2</sup> ]
銅地金	3N	0.0031
銅ボール	3N	< 0.0010
銅地金	4N5	0.0026
銅ボール	4N5	< 0.0010
銅地金	6N	< 0.0010
銅ボール	6N	< 0.0010

表4-1より、銅ボールは全て低 $\alpha$ 線量化していることがわかる。従来3N程度の純度であれば、極めて $\alpha$ 線量は高くなるものであった。しかしながら予測のポロニウム揮発のためか、銅地金自身が $\alpha$ 線量が比較的低く、さらに銅ボールに加工するために加熱溶融工程を経ることで、検出限界以下の $\alpha$ 線量に低下することがわかった。残留する放射性同位体による経時変化がないか、サンプル作成から4年後に再測定するも、< 0.0010 cph/cm<sup>2</sup>であった。

今回の銅ボールのICP-AES元素分析結果を表4-2に示す。

表4-2 銅ボールのICP-AES元素分析結果

元材	Cu	Sn	Sb	Bi	Zn	As	Ag	Cd	Ni	Pb	Au	P	S	U	Th
3N銅材使用銅ボール	Bal.	84	21	32	3	49	20	7	4	16	4	200	18	1.5	<0.5
4N5銅材使用銅ボール	Bal.	8	10	19	0	24	13	0	1	8	0	0	0	<0.5	<0.5
6N銅材使用銅ボール	Bal.	13	2	18	0	10	0	0	1	3	0	0	0	0.9	<0.5

\*単位はppm, UとThのみppb

表4-2からわかるように、低純度材料では鉛やビスマスといった、放射性同位体をもつ不純物が含有されている。1 ppmの含有さえ低 $\alpha$ 線量材料では懸念される中で、鉛は最大16 ppm、ビスマスは最大32 ppmも含むことから、銅ボールにおいてこれまでの不純物量と $\alpha$ 線量の相関性は得られないことが分かった。このため電気伝導性もよく、表面状態や形状の良い4N5程度の純度である無酸素銅が銅ボール材料として適切であるとわかった。

#### 4-2-7 まとめ

次世代実装用の銅ボールにおいて、低 $\alpha$ 線量化することに成功した。従来の「低 $\alpha$ 線材料＝高純度材料」の手法は銅ボールには適用不可能である一方で、一般的な純度の材料によって、低 $\alpha$ 線量と銅ボールとしての滑らかな球体形状を形成できることがわかった。また造球雰囲気中の酸素濃度を上げ、酸化銅の形成によって銅ボールの形状を整えることはできないこともわかった。

加えて、はんだめっき技術はバンプ形成におけるめっき技術において低 $\alpha$ 線量化がすでに確立されている。そのため今回の銅ボールに低 $\alpha$ 線量のはんだめっきを行うことで、低 $\alpha$ 線量銅核ボールの製造が可能となった。

#### 4-3 次世代実装用低 $\alpha$ 線量レベルの $\alpha$ 線量測定

##### 4-3-1 諸言

本節では、最近の報告である $\alpha$ 線量の加速試験について吟味した。材料の錫に含まれる放射性元素、とりわけ  $^{210}\text{Po}$  は偏析して最後に冷え固まる部分、いわゆる材料の中央に局在することが報告された。経時変化と共にポロニウムが拡散して、 $\alpha$ 線量が一定値に収束するまで上昇するという現象である。そこで  $100^\circ\text{C}$  で1時間といった加熱をすることで、ポロニウムの拡散を加速できることがわかっている。これはイオン化型 $\alpha$ 線量測定装置：XIA UltraLo1800 を用いて計測するため、 $^{210}\text{Po}$  由来の  $5.3\text{MeV}$  の大幅なピーク増大によって証明されている。(図4-19)

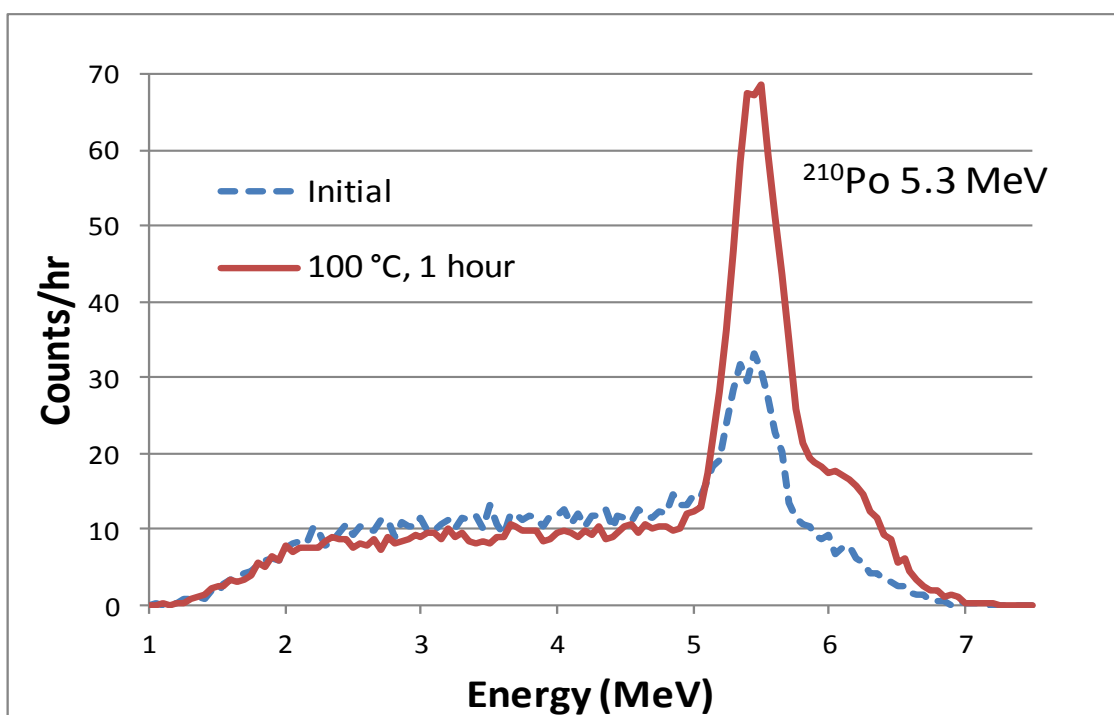


図4-19 錫中のポロニウムの加熱拡散による $\alpha$ 線量スペクトルの比較

しかしながら今回、このポロニウムの拡散挙動をガスプロポーショナル型の $\alpha$ 線量測定装置を用いると、イオン化型では増加していた $\alpha$ 線量が対照的にガスプロポーショナル型では減少することがわかった。今回その原因を追究することとした。

#### 4-3-2 錫地金 $\alpha$ 線量の加速試験と $\alpha$ 線検出機構による検出挙動の相違

今回、錫の金属シートをガスプロポーショナル型とイオン化型双方で、 $\alpha$  線量を測定した。さらに  $100^{\circ}\text{C}$  1 時間の加熱処理をして両方の装置で測定、この加熱処理と測定をさらに 2 回繰り返して、0、1、2、3 時間加熱処理による  $\alpha$  線量をプロットした。これを図 4-20 に示す。

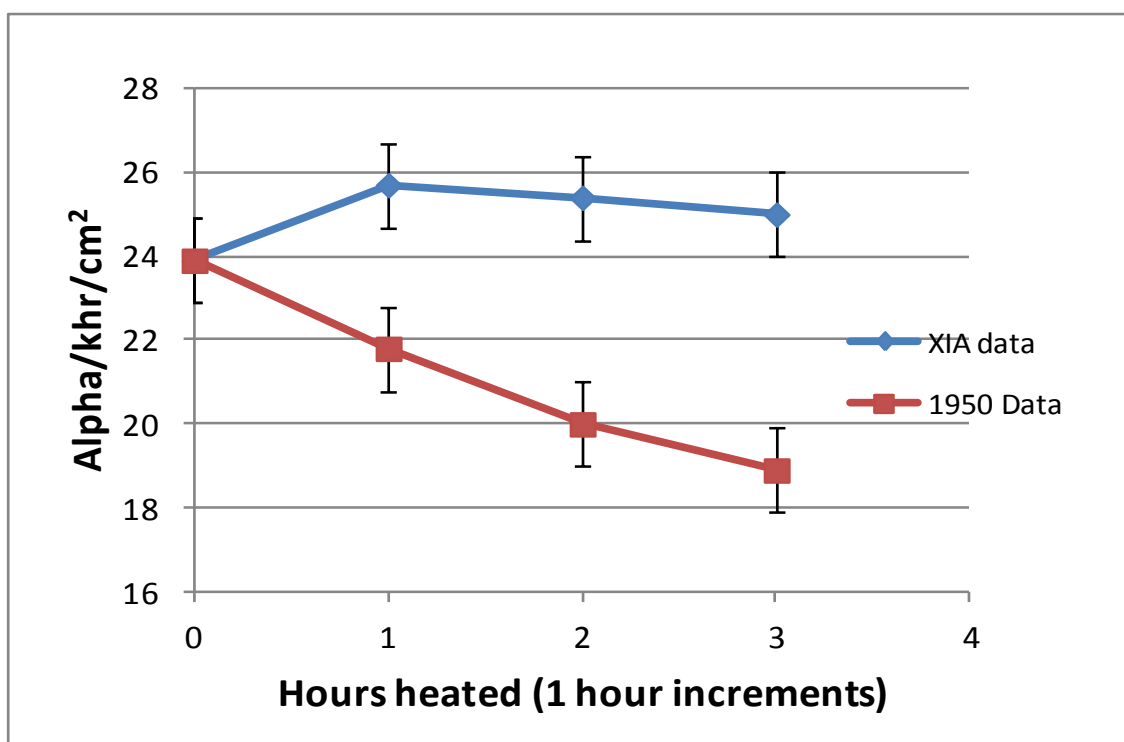


図 4-20 錫の加熱処理による  $\alpha$  線量の変化

諸言でも記述したが、ガスプロポーショナル型 (Alpha Sciences Model 1950) の赤いプロットは  $\alpha$  線量が減少しているのに対して、イオン化型 (XIA UltraLo-1800) の青いプロットは一回目の加熱で上昇し、その後緩やかに減少、または標準偏差の範囲で推移して値を維持しているといえる。このような装置間による相関の無い  $\alpha$  線量の違いは、これまでに報告されていない。そこでこの原因を究明することとした。

#### 4-3-3 放射性サンプルとエネルギー損失

今回の装置間での $\alpha$ 線量の差異に関して、サンプルエネルギーとの関連がないか調査することとした。これは図4-19の通り、5.3 MeVの $^{210}\text{Po}$ 周辺のエネルギー分布のみ急激に上昇し、また全体的なピークはサンプルの内部に内蔵された埋もれた $\alpha$ 粒子がなくなることによって小さくなっている。このようなエネルギーレベルごとにそれぞれ $\alpha$ 線量に変化していることが、今回の差異につながっていると仮定した。

まずはじめにエネルギー損失の挙動を検証することとした。一般的なシミュレーションとしてSRIMによるエネルギー損失が挙げられる。今回被覆材としてのマイラーフィルムを2  $\mu\text{m}$ 厚と仮定してエネルギー損失を計算した。(図4-21)<sup>14</sup>

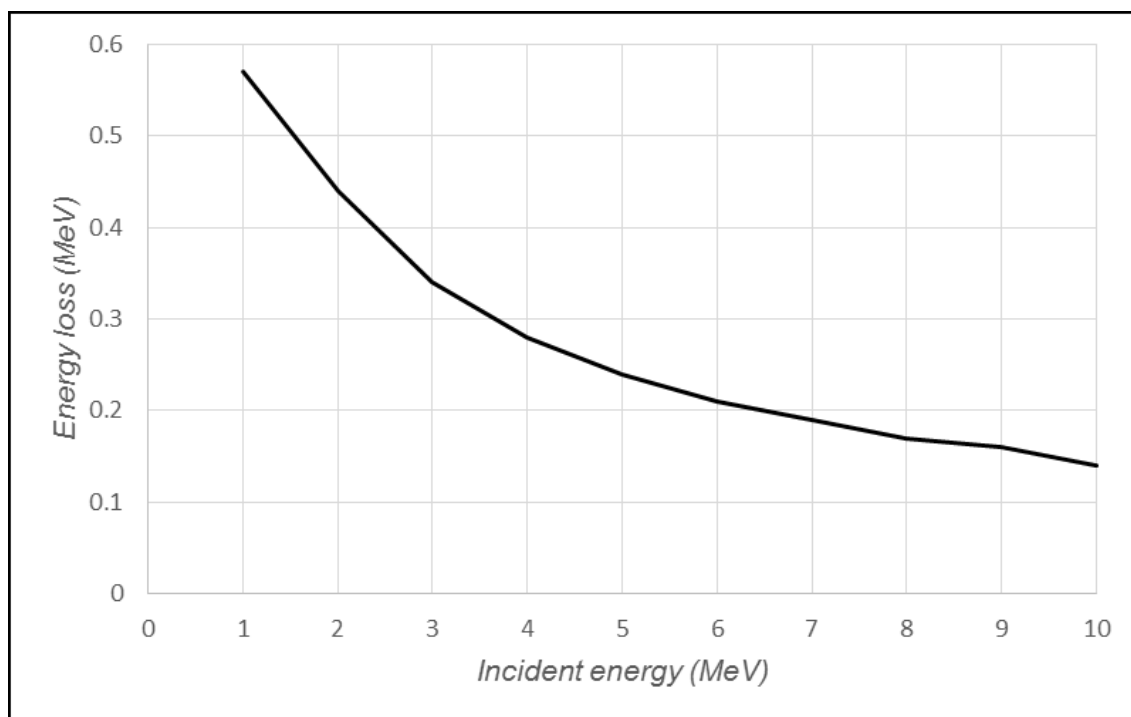


図4-21 2  $\mu\text{m}$ 厚のマイラーフィルム設置時のアルファ粒子のエネルギー損失



シミュレーションによりアルファ粒子のエネルギーが分かれば、その場合のエネルギー損失が算出できる。次に実際のサンプルでのエネルギー損失を観察する。そこで $^{232}\text{Th}$ の酸化物粉末を $1\text{g}$ 、 $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$ に付着させ $\text{Th}$ サンプルとした。さらにこれに1枚のマイラーフィルムで覆ったサンプルの $\alpha$ 線量を測定した。これらのイオン化型装置でのスペクトルを図4-22に示す。これにより $\text{Th}$ がマイラーフィルムによりエネルギー損失を起こしていることがわかる。またその損失量もシミュレーションと同等の値であるとわかる。

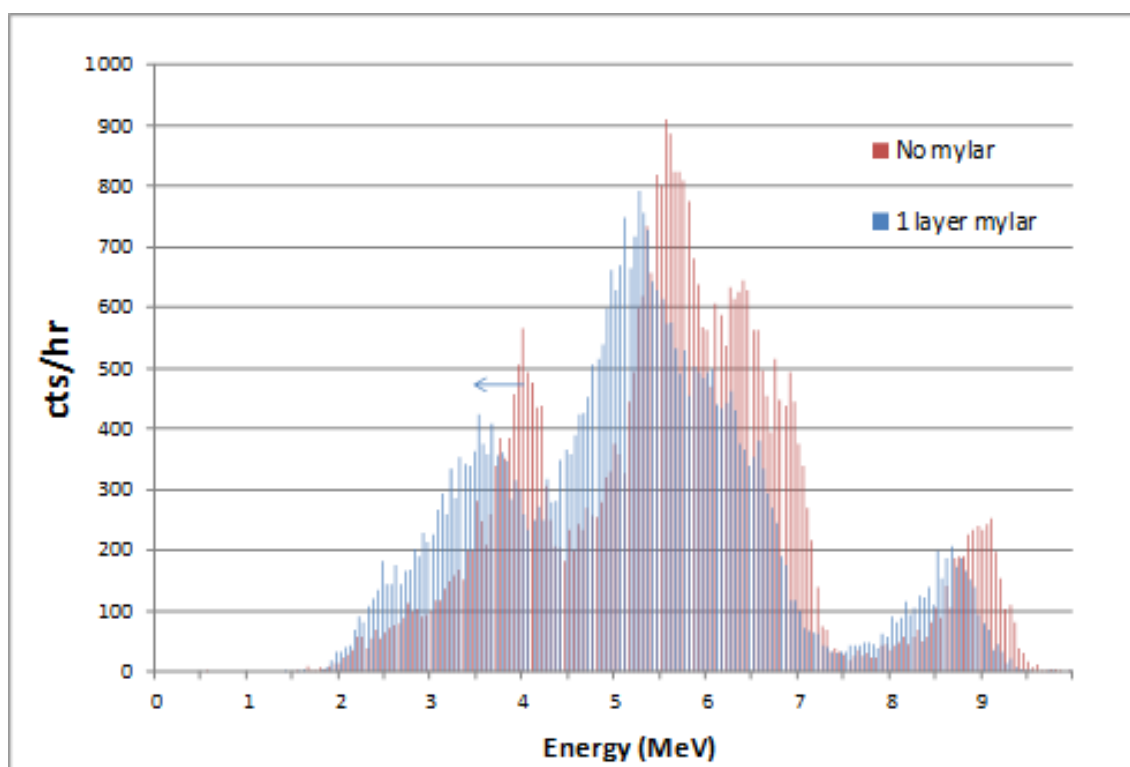


図4-22  $^{232}\text{Th}$ のマイラーフィルムによるエネルギー損失

さらに平均厚が 1mm 程度と厚い Sn サンプルを用意した(純度 99.99%)なお  $\alpha$  線量を計測前に 100℃にて 1 時間加熱して Po の拡散処理を行っている。(図 4-23)従来  $^{210}\text{Po}$  由来の 5.3MeV に強いピークを示すことが Sn では知られているが、厚いサンプルでは Sn が被覆することで  $\alpha$  線のエネルギー順位は分散していることがわかる。

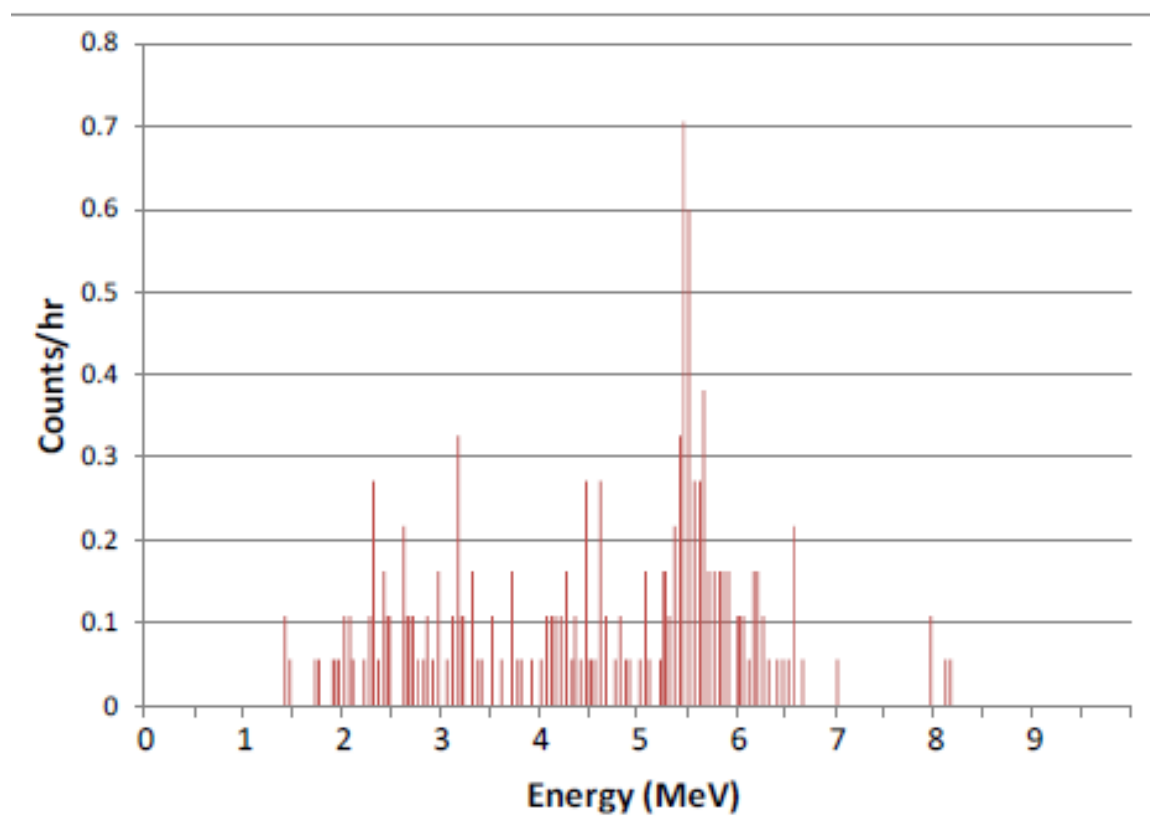


図 4-23 加熱処理を行った Sn 厚サンプルの  $\alpha$  線量測定スペクトル

以上により各種  $\alpha$  線源はサンプル上面が被覆されることでエネルギー損失が実際に発生することが観察できた。

#### 4-3-4 装置間における $\alpha$ 線量検出効率効率比のエネルギー依存性

次に各種エネルギー順位の $\alpha$ 線源となるサンプルをガスプロポーション型、およびイオン化型装置で測定し、検出効率比として  $AS/XIA$  ([ガスプロポーション型 $\alpha$ 線量] / [イオン化型 $\alpha$ 線量]) をエネルギー軸に対してプロットした。

低エネルギー領域における Sm サンプルとして、Si 上の Sm をスパッタリングした 2.25MeV のサンプルを用意した。

中間エネルギー領域における Th サンプルとして  $^{230}\text{Th}$  片を作製し、4.68MeV のサンプルを用意した。

高エネルギー領域における Rn サンプルとして  $200\text{cm}^2$  の銅板に吸着させたもの、を用意した。これは  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  が  $^{218}\text{Po}$  の 6.00MeV,  $^{212}\text{Po}$  の 8.95MeV のサンプルへと壊変する。

最後にアルミニウム薄膜に高 $\alpha$ 線量の Sn を厚く設けた放射平衡状態のサンプルを比較のために用意した。

これらのイオン化型装置によるスペクトルを図4-24から図4-27に示す。

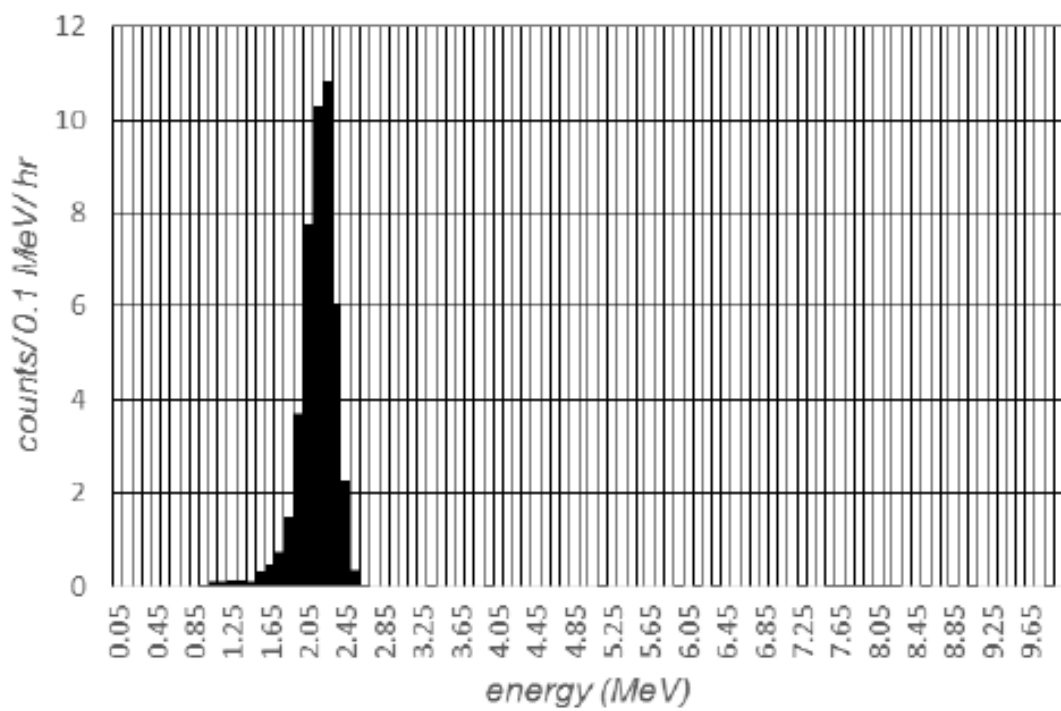


図4-24 Sm サンプルの $\alpha$ 線エネルギースペクトル

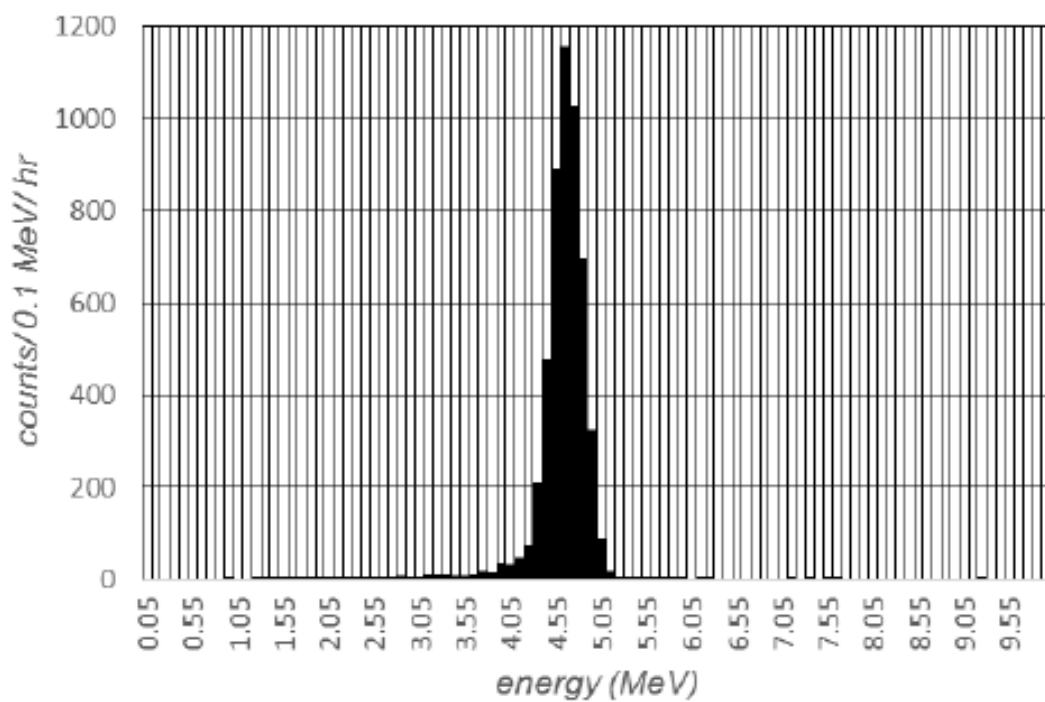


図4-25  $^{230}\text{Th}$  サンプルの $\alpha$ 線エネルギースペクトル

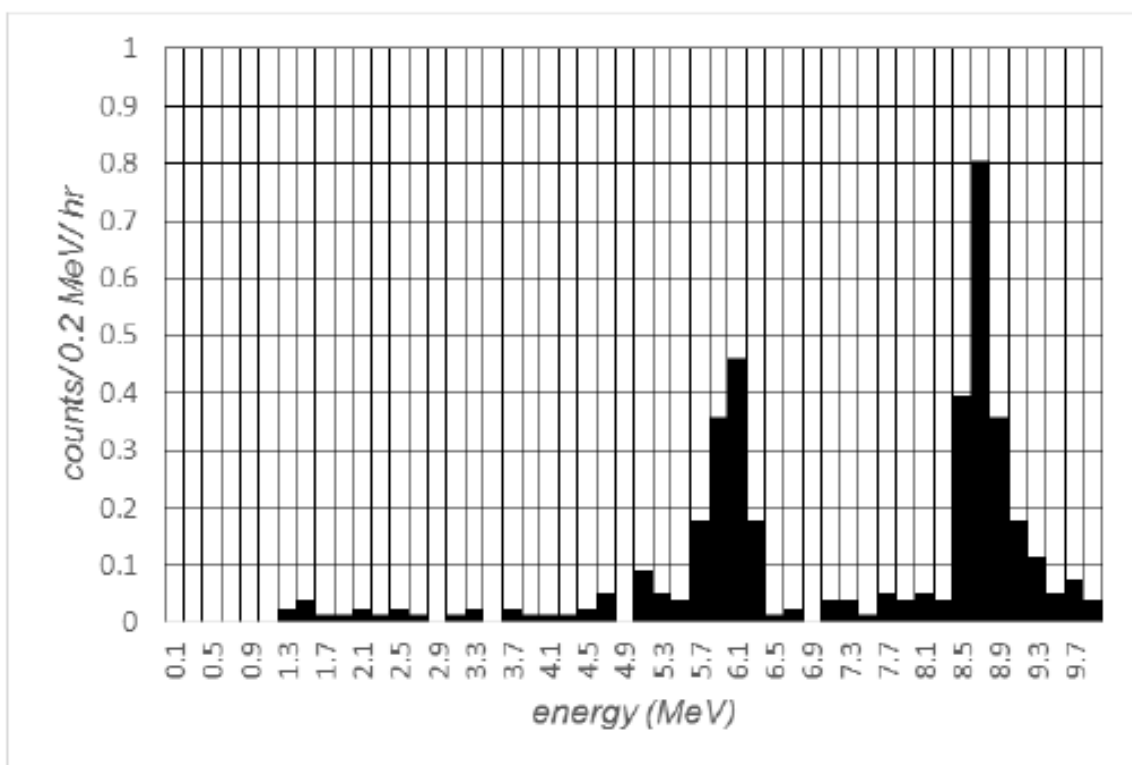


図4-26 Rn サンプルの $\alpha$ 線エネルギースペクトル

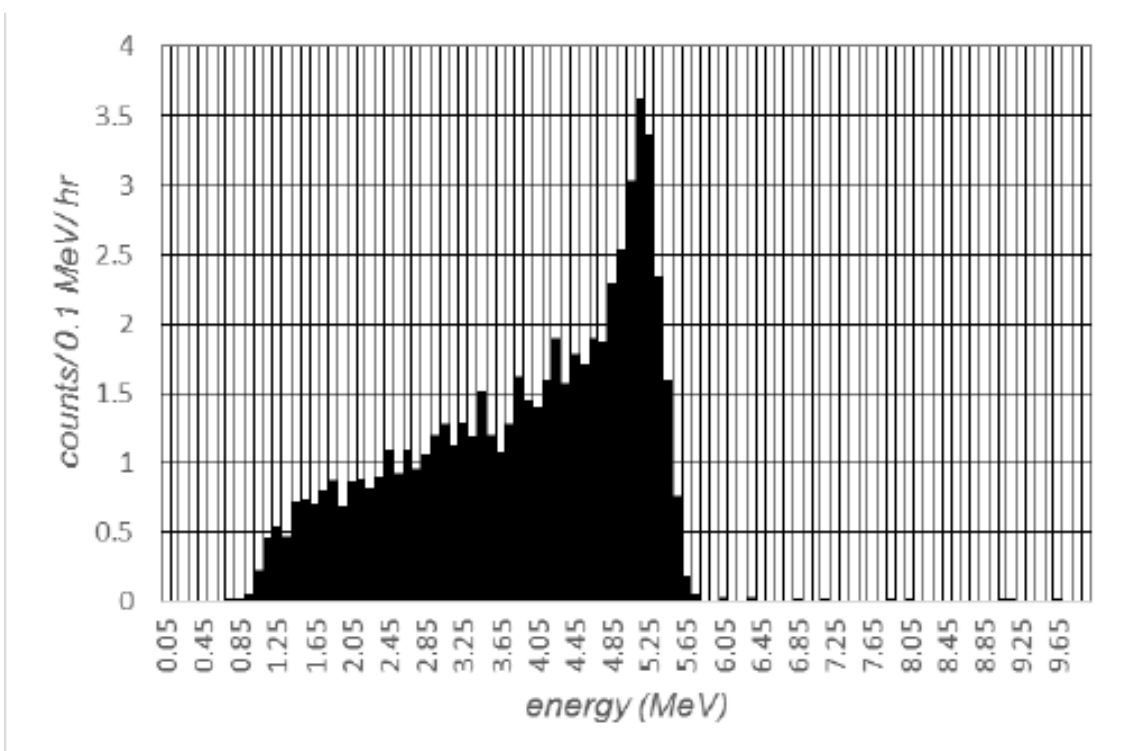


図4-27 Sn サンプルの $\alpha$ 線エネルギースペクトル

これらのサンプルのガスプロポーション型、イオン化型での測定結果、および検出効率比を表4-3にまとめる。さらにエネルギー軸に対する検出効率比のプロットを図4-28に示す。

表4-3  $\alpha$ 線源サンプルの測定結果

Source	Mylar ( $\mu\text{m}$ )	$\langle E \rangle$ (MeV)	AS (cts/hr)	XIA (cts/hr)	Ratio AS/XIA
$^{230}\text{Th}$		4.61	4454 +/- 67	5295 +/- 73	0.84 +/- 0.01
Sn	0	3.89	52.8 +/- 0.9	62.8 +/- 0.9	0.84 +/- 0.02
	3	3.31	39.8 +/- 1.1	47.2 +/- 1.3	0.84 +/- 0.03
	6	3.0	25.5 +/- 1.1	31.0 +/- 1.1	0.82 +/- 0.05
	9	2.56	17.4 +/- 0.6	17.6 +/- 0.7	0.99 +/- 0.05
	11	2.48	9.5 +/- 0.7	11.8 +/- 0.5	0.81 +/- 0.07
Sm		2.18	23.9 +/- 0.7	45.3 +/- 0.8	0.53 +/- 0.02
Radon		7.27			0.87 +/- 0.08

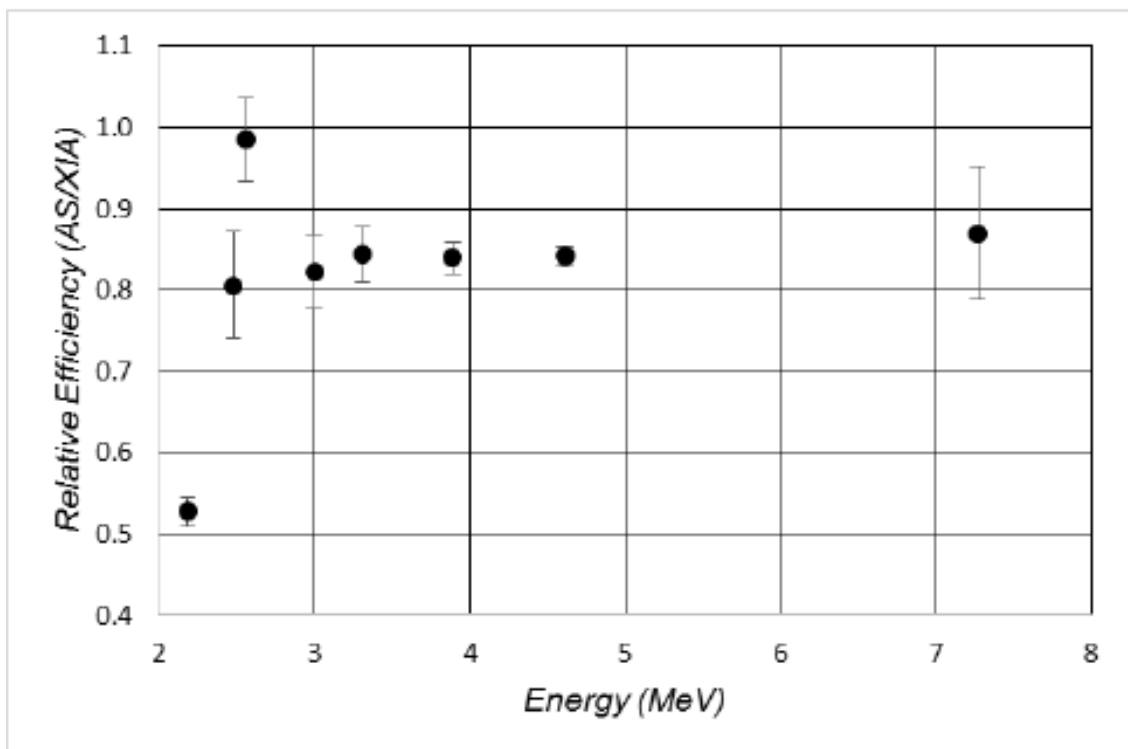


図4-28 エネルギーと $\alpha$ 線量検出効率比の関係性

以上の結果により、エネルギー領域を問わずガスプロポーション型装置は低い検出効率となることがわかる。加えて Sm 由来の低エネルギー領域では概ね半減するほどの劇的な検出効率の低下が観測された。今回の Po の拡散によるガスプロポーション型装置での $\alpha$ 線量の低下は、これらの検出効率の影響が出たと考えられる。

#### 4-3-5 まとめ

本節では近年報告された Po の拡散挙動に関して、イオン化型装置でなくガスプロポーション型装置で測定すると $\alpha$ 線量が上昇するのではなく、単調に減少するという全く異なる現象を発見した。またこの現象の大きな要因として装置間における $\alpha$ 線量の検出効率比がガスプロポーション型が全エネルギー領域において低いこと、低エネルギー領域では半減するほどの劇的な低下を見ることがわかった。

#### 4-4 まとめ

本章では次の2つの次世代実装における低 $\alpha$ 線材料に関する課題を解決した。

第一に低 $\alpha$ 線量の銅ボールである。従来のはんだ材料では発生しなかったボール表面の凹凸の形成は高純度材料特有の結晶成長が要因と考えられ、その解決方法として低純度材料の使用を見出した。はんだ材料と異なり、銅などの高融点材料は放射線源さえ揮発させることにより造球工程により低 $\alpha$ 線量化が可能であることがわかった。

次に低 $\alpha$ 線量領域の $\alpha$ 線量測定方法の検討である。昨今はんだ合金用の錫地金の $\alpha$ 線量測定方法のPoの拡散の加速が報告されている。イオン化型での測定結果の報告であったが、半導体業界で汎用装置となっているガスプロポーショナル型装置での測定結果は全く異なるものであった。今回、その挙動の違いのが装置間での検出効率の差、さらには低エネルギー領域でのガスプロポーショナル型装置での劇的な検出効率の低下であることが判明した。



## 参考文献

1. [Online]. Available:  
<http://www.jedec.org/standards-documents/results/jesd89a>.
2. [Online]. Available:  
<http://www.xia.com/>
3. Brendan D. McNally, *et. al.*, Sources of variability in alpha emissivity Measurements at LA and ULA levels, a multicenter study, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 750, pp96-102, 2014
4. 特許国際公開番号 WO2007/004394
5. 日本国特許 特開2011-214040
6. 特許国際公開番号 WO2012/120982
7. 日本国特許 特開 2011-214061
8. 日本国特許 特開 2013-185214
9. Frédéric Wrobel, *et. al.*, Radioactive Nuclei Induced Soft Errors at Ground Level, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.56, No.6, pp3437-3441, 2009
10. F. Wrobel, J. Gasiot, F. Saigne, Hafnium and Uranium Contributions to Soft Error Rate at Ground Level,” IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 55, No. 6, pp. 3141-3145, 2008.
11. F. Wrobel, *et. al.*, Radioactive Nuclei Induced Soft Errors at Ground Level,, IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 56, No. 6, pp. 3437-3441, 2009.
12. M. S. Gordon *et. al.*, Alpha Particle Emission Energy Spectra From Materials used for Solder Bumps, IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 57, No. 6, pp. 3252-3256, 2010.
13. B. M. Clark, The Distribution and Transport of Alpha Activity in Tin,, Jour. Microel. Elect. Pack., Vol. 10, pp 73-70, 2013.
14. [Online]. Available: <http://www.SRIM.org>.

# 第5章

## 総括

## 第5章 総括

### 5-1 本研究のまとめ

本研究は、半導体実装におけるはんだ材料用金属粉末表面の化学反応に関する研究として、現在抱える半導体向けのはんだ付け技術において各種表面化学反応を導入・制御することにより高度な実装技術の展開を試みた。

第1章では、半導体実装における背景技術を確認し、それに伴うはんだ材料や実装方法、はんだ組成の推移、最新のトピックである3D 半導体実装方法、さらには比較的新しい課題であるソフトエラーとその要因である $\alpha$ 線の問題を説明し、これらの半導体実装におけるはんだ付け技術の重要性を示した。その上で、各種課題へのアプローチとして本研究の目的、本論文の構成をまとめた。

第2章では、低温実装が求められる背景の中、特異なやわらかさを有するインジウムボールを製造する上で、そのやわらかさ故に凝集する問題を、単にインジウムボールを処理液に浸漬・乾燥するのみという単純な工程を経ることで、最表面にインジウム-溶剤分子の錯体被膜を形成することで表面のみ硬度を高めることによって、はんだボールとして使用できる単分散粉末に表面改質できることがわかった。さらにこの材料は錯体被膜の有無に関わらず、はんだ濡れ性は変わらないことがわかった。加えて、処理液浸漬時に超音波照射することで八面体粉末へと形状を変化させられることがわかった。これは単結晶化していることが考えられ、ミクロンオーダーの粒子のモルフォロジー制御として新たな手法を見出すことができた。

第3章では、近年の3D 半導体実装、中でも PoP へのコア材料の導入に対して、はんだめっきをしていないシンプルな銅ボールでの実装における酸化膜の成長によるセルフアライメント性の低下を、明度測定という簡便な方法で管理できることを示した。これによりはんだペーストと銅ボールのみというシンプルな実装が可能となる。また製造プロセス上で酸化してしまう工程を経ってしまう場合は、はんだめっきよりも単純な最表面のみのイミダゾール-銅錯体被膜による有機コーティング、および無電解銀めっきによる無機薄膜コーティングを行うことによって、高温条件でも耐えうる耐熱性の銅ボールを作製することに成功した。

第4章では、第3章にて議論したコア材料、なかでも銅ボールの低 $\alpha$ 線量化に成功した。従来技術の高純度材料の使用では低 $\alpha$ 線量化は実現できても形状に凹凸が多く半導体材料として使用できるものではなかった。また酸化銅を形成させての形状制御を試みるも、その凹凸は解決できなかった。そこで従来では使用できないとされてきた低純度材料を用いると、銅という極高融点である

材料が故に造球するのみで $\alpha$ 線量が低減するほどポロニウムが揮発し、その後の経時変化もないことがわかった。そして $\alpha$ 線量の測定方法はガスプロポーショナル型からイオン化型へと変化している。その中でポロニウムの錫中での経時変化による拡散を加熱により加速する手法が報告されているが、これまでのイオン化型での測定を、従来機のガスプロポーショナル型にて測定すると全く異なる挙動を示すことがわかった。これをエネルギーレベルごとの検出効率の仮定して、装置間の $\alpha$ 線検出効率を比較すると、低エネルギー側でガスプロポーショナル型は検出効率が極めて低いことがわかった。これ単独では最初の装置間の異なる挙動がすべては解明できないが、このような検出メカニズムによる違いを逐次解析することによって、将来ガスプロポーショナル型にとって代わり、より高度な分析が可能なイオン化型 $\alpha$ 線量測定装置を正確に使いこなし、量産時の対応装置となることが期待される。

第5章では、総括として再度本研究の目的と意義を明確にしたうえで、得られた結果の概要を各章ごとにまとめた。さらに、今後の課題と展望について総括した。

## 5-2 今後の課題と展望

以上のように、半導体実装におけるはんだ材料の抱える課題は多く、今後も尽きることのない内容である。低温はんだでの高い接合信頼性、ナノスケールのサイズでの材料設計、車載用半導体のための高い耐久性など、時代の変化と共に半導体へのニーズも日々変化していく。他にも環境負荷低減のために新たな禁止物質が生じれば、かつてのはんだ合金のPbフリー化のように全く異なる材料が必要となり、その物性値の相違を補うために表面処理などが活用される。今回取り扱ったテーマに限らず、同様の手法を用いて新規または既存の表面化学反応を半導体実装用材料へと応用し、半導体分野でのさらなる高度で複雑な実装を解決するためのアプローチとして本研究が寄与することを期待したい。

## 研究業績

### 【学術論文】

1. Akihiko Tsuge, Masahiro Yokoo, Hiroyoshi Kawasaki, Daisaku Kaneko, Tetsuji Moriguchi, Koji Araki, Regulation of Dynamic Structure of Cyclophanes by Their Complexation with the Porphyrin., Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 46, pp6181-6184, November 2013
2. Hiroyoshi Kawasaki, Hiroshi Okada, Takahiro Roppongi, Daisuke Soma, Isamu Sato, Yuji Kawamata, Koji Araki, Akihiko Tsuge Improvement of Dispersion of Pure Indium Particles by Forming Indium-complex Covering., Mat. Lett., Vol 144, pp36-38, January 2015
3. Venkataprasad Jalli, Suvratha Krishnamurthy, Hiroyoshi Kawasaki, Tetsuji Moriguchi, Akihiko Tsuge, Synthesis of Novel Spiro[indol-2,20-pyrroles] Using socyanide-based Multicomponent Reaction., Syn. Comm., Vol. 45, No. 9, pp2216-2226, September 2015
4. Akihiko Tsuge, Tsugumichi Fujiwara, Daisuke Yakeya, Hiroyoshi Kawasaki, Tetsuji Moriguchi, Koji Araki, Organogelators Based on Metacyclophane Skeleton Having Urea Units in the Bridge., Tetrahedron, Vol. 71, No.50, pp9429-9432, December 2015
5. Hiroyoshi Kawasaki, Takahiro Hattori, Takahiro Roppongi, Daisuke Soma, Isamu Sato, Yuji Kawamata, Koji Araki, Akihiko Tsuge, Self-alignment Ability of Copper Ball on Soldering for Packaging-on-Packaging and Measurement of Oxidation Layer Thickness by Lightness Value., Trans. Jpn. Inst. Elect. Packaging, Vol.8, No.1, pp162-165, December 2015

6. Hiroyoshi Kawasaki, Bett M. Clark, Tomoaki Nishino, Michael S. Gordon, Energy Dependent Efficiency in Low Background Alpha Measurements and Impacts on Accurate Alpha Characterization, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.6, No.6, pp3034-3039, December 2015

【proceeding 等】

1. Hiroyoshi Kawasaki, Takahiro Hattori, Takahiro Roppongi, Daisuke Soma, Isamu Sato, Yuji Kawamata, Cu balls and Cu-core balls for 3D packaging, IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ) 2013, Kyoto, , October 2013, (oral presentation)
2. Hiroyoshi Kawasaki, Brett M. Clark, Tomoaki Nishino, Michael S. Gordon, Energy Dependent Efficiency in Low Background Alpha Measurements and Impacts on Accurate Alpha Characterization, IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conference (NSREC) 2015, Boston (MA, USA), PI-3, July 2015, (poster presentation)
3. Hiroyoshi Kawasaki, Tomoaki Nishino, Takahiro Roppongi, Daisuke Soma, Isamu Sato, Yuji Kawamata, Hirohiko Hirao, Jun Tasaka, Improving Self-alignment Effect of Cu Balls by Organic and Inorganic Surface Coating, IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ) 2015, Kyoto, 08-04, November 2015, (oral presentation)

【学会発表】

1. 川崎浩由, 牛島洋佑, 豊瀬泰司, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2PB-126, 2008 年 3 月, (ポスター発表)
2. 川崎浩由, 豊瀬泰司, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 4\_5.009, 2008 年 7 月, (ポスター発表)

3. 川崎浩由, 豊瀬泰司, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第 19 回基礎有機化学討論会, 大阪, C-06, 2008 年 10 月, (口頭発表)
4. 川崎浩由, 牛島洋佑, 豊瀬泰司, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第 2 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 広島, P08, 2008 年 12 月, (ポスター発表)
5. Hiroyoshi Kawasaki, Yasushi Toyose, Koji Araki, Design of dynamic molecular assembly using phenylboronic acid esters, 2008 PNU and KIT Joint Meeting on Recent Development of Chemistry, FUKUOKA, December 2008. (oral presentation)
6. 川崎浩由, 牛島洋佑, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計(1), 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 4E2-15, 2009 年 3 月, (口頭発表)
7. 川崎浩由, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計(2), 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 4E2-16, 2009 年 3 月, (口頭発表)
8. 川崎浩由, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第 46 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 4\_5.060, 2009 年 7 月, (ポスター発表)
9. Hiroyoshi Kawasaki, Yousuke Ushijima, Yasushi Toyose, Akihiko Tsuge, Koji Araki, DESIGN OF DYNAMIC MOLECULAR ASSEMBLY USING PHENYLBORONIC ACID ESTER, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13), Luxembourg, SA012, July 2009, (poster presentation)
10. 川崎浩由, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた糖分子応答性超分子ハイドロゲルの合成, 第 20 回基礎有機化学討論会, 群馬, 2P-70, 2009 年 9 月, (ポスター発表)

11. 川崎浩由, 牛島洋佑, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的ホスト分子の設計, 第 20 回基礎有機化学討論会, 群馬, 2P-71, 2009 年 9 月, (ポスター発表)
12. Hiroyoshi Kawasaki, Yasushi Toyose, Akihiko Tsuge, Koji Araki, SYNTHESIS OF SUGAR-RESPONSIBLE SUPRAMOLECULAR HYDROGEL USING PHENYLBORONIC ACID ESTER, The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry 11 (IKCOC-11), Kyoto, PA-053, November 2009, (poster presentation)
13. 川崎浩由, 牛島洋佑, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第 21 回若手研究者のためのセミナー, 福岡, 2010 年 1 2 月, (口頭発表)
14. Hiroyoshi Kawasaki, Yousuke Ushijima, Yasushi Toyose, Akihiko Tsuge, Koji Araki, DESIGN OF DYNAMIC MOLECULAR ASSEMBLY USING PHENYLBORONIC ACID ESTER, 2009 PNU and KIT Joint Meeting on Recent Development of Chemistry, Busan (Korea), December 2010, (oral presentation)
15. 川崎浩由, 牛島洋佑, 中上英紀, 川原裕一, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的ホスト分子の設計, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2PA-141, 2010 年 3 月, (ポスター発表)
16. 川崎浩由, 川原裕一, 中上英紀, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた糖分子応答性超分子ハイドロゲルの合成, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2PA-142, 2010 年 3 月, (ポスター発表)
17. 川原裕一, 川崎浩由, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, ジオールとフェニルボロン酸誘導体による動的分子集合体の構築と機能評価, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 5\_5.002, 2010 年 3 月, (ポスター発表)



18. 橋口貴行, 川崎浩由, 牛島洋佑, 中上英紀, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェロセンボロン酸トリオールエステルを用いた動的ホスト分子の設計, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 5\_5.004, 2010 年 7 月, (ポスター発表)
19. 花木悠太郎, 川崎浩由, 牛島洋佑, 中上英紀, 豊瀬泰司, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸トリオールエステルを用いた動的ホスト分子の設計, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 5\_5.005, 2010 年 7 月, (ポスター発表)
20. 川崎浩由, 荒木孝司, 柘植顕彦, 金属粉体表面放射線量の定量分析, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 2.033, 2013 年 7 月, (ポスター発表)
21. 川崎浩由, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた大環状分子の設計, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 5.004, 2013 年 7 月, (ポスター発表)
22. 川崎浩由, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた糖分子応答性ゲルの構築, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 5.005, 2013 年 7 月, (ポスター発表)
23. 川崎浩由, 岡田弘史, 村上直也, 横野照尚, 荒木孝司, 柘植顕彦, インジウムボールの形状制御, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 8.033, 2013 年 7 月, (ポスター発表)
24. 川崎浩由, 岡田弘史, 馬渡佳秀, 山村方人, 鹿毛浩之, 荒木孝司, 柘植顕彦, インジウムボールの表面改質による流動性制御, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 福岡, 8.028, 2013 年 7 月, (ポスター発表)
25. 川崎浩由, 牛島洋佑, 中上英紀, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的ホスト分子の設計, 第 24 回基礎有機化学討論会, 東京, 1P018, 2013 年 9 月, (ポスター発表)

26. 川崎浩由, 岡田弘史, 馬渡佳秀, 山村方人, 鹿毛浩之, 荒木孝司, 柘植顕彦, インジウムボールの有機錯体被膜形成による流動性制御, 第24回基礎有機化学討論会, 東京, 1P098, 2013年9月, (ポスター発表)
27. 川崎浩由, 牛島洋佑, 中上英紀, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第24回基礎有機化学討論会, 東京, 1P104, 2013年9月, (ポスター発表)
28. 川崎浩由, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた大環状分子の合成, 第24回基礎有機化学討論会, 東京, 1P159, 2013年9月, (ポスター発表)
29. 川崎浩由, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた糖分子応答性超分子ハイドロゲルの合成, 第24回基礎有機化学討論会, 東京, 1P170, 2013年9月, (ポスター発表)
30. Hiroyoshi Kawasaki, Akihiko Tsuge, Koji Araki, Dynamic Molecular Assembly Using Phenylboronic Acid Ester, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 1P113, September 2013, (poster presentation)
31. Hiroyoshi Kawasaki, Akihiko Tsuge, Koji Araki, Sugar-responsible Supramolecular Hydrogel Using Phenylboronic Acid Ester, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 1P114, September 2013, (poster presentation)
32. Hiroyoshi Kawasaki, Hiroshi Okada, Yoshihide Mawatari, Masato Yamamura, Hiroyuki Kage, Akihiko Tsuge, Koji Araki, Prevention of Agglomeration between Pure Indium Particles Modified by Chemical Surface Treatment, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 3P203, September 2013, (poster presentation)

33. Hiroyoshi Kawasaki, Hiroshi Okada, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, Akihiko Tsuge, Koji Araki, Synthesis of Octahedral Pure Indium Particles, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 3P220, September 2013, (poster presentation)
34. Hiroyoshi Kawasaki, Cu balls and Cu-core balls for 3D packaging, The 13th International Workshop on Microelectronics Assembling and Packaging (MAP 2013), Fukuoka, 2-2, December 2013, (oral and poster presentation)
35. 川崎浩由, 柘植顕彦, 荒木孝司, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 第 7 回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, 群馬, PA24, 2013 年 12 月, (ポスター発表)
36. 川崎浩由, 岡田弘史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 馬渡佳秀, 山村方人, 鹿毛浩之, 荒木孝司, 柘植 顕彦, インジウムボールの表面化学処理による凝集制御, 20<sup>th</sup> Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (mate2014), 横浜, P-1, 2014 年 2 月, (ポスター発表)
37. 川崎浩由, 岡田弘史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 村上直也, 横野照尚, 荒木孝司, 柘植 顕彦, インジウムボールの超音波照射による形状制御, 20<sup>th</sup> Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (mate2014), 横浜, P-2, 2014 年 2 月, (ポスター発表)
38. 川崎浩由, 岡田弘史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 馬渡佳秀, 山村方人, 鹿毛浩之, 村上直也, 横野照尚, 荒木孝司, 柘植 顕彦, インジウムボールの形状制御, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2PA-O42, 2014 年 3 月, (ポスター発表)
39. 川崎浩由, 荒木孝司, 柘植顕彦, フェニルボロン酸エステルを用いた動的分子集合体の設計, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 3PC-102, 2014 年 3 月, (ポスター発表)

40. Hiroyoshi Kawasaki, Takahiro Hattori, Takahiro Roppongi, Daisuke Soma, Isamu Sato, Yuji Kawamata, Hirohiko Hirao, Jun Tasaka, Koji Araki, Akihiko Tsuge, Improving Self-alignment Effect of Cu Balls by Organic and Inorganic Surface Coating, The 15<sup>th</sup> International Workshop on Microelectronics Assembling and Packaging (MAP 2015), Fukuoka, 3-4, December 2015, (oral and poster presentation)
41. 服部貴洋, 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, 荒木孝司, 柘植顕彦, PoP 用銅ボールはんだ接合におけるセルフアライメント性と明度値による酸化膜厚測定, 22<sup>nd</sup> Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (mate2016), 横浜, P-1, 2016 年 2 月, (ポスター発表)
42. 西野友朗, 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, 平尾浩彦, 田阪淳, 荒木孝司, 柘植顕彦, 有機および無機表面コーティングによる銅ボールのセルフアライメント性向上, 22<sup>nd</sup> Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (mate2016), 横浜, P-2, 2016 年 2 月, (ポスター発表)
43. Hiroyoshi Kawasaki, Brett M. Clark, Tomoaki Nishino, Michael S. Gordon, Energy Dependent Efficiency in Low Background Alpha Measurements and Impacts on Accurate Alpha Characterization, 22<sup>nd</sup> Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (mate2016), Yokohama, P-3, February 2016, (poster presentation)

【特許】

1. 川崎浩由, 橋本知彦, 池田篤史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, Cu 核ボール, (日本国) 特許第 5408401 号, 2014 年 2 月 5 日(特許公報発行日)

2. 川崎浩由, 岡田弘史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 川又勇司, インジウムボールおよびその製造方法, 国際公開番号 WO2014/087514, 2014 年 2 月 20 日(国際公開日)
3. 川崎浩由, 橋本知彦, 池田篤史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, 銅ボール, (日本国) 特許第 5435182 号, 2014 年 3 月 5 日(特許公報発行日)
4. 服部貴洋, 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 銅ボール, (日本国) 特許第 5447745 号, 2014 年 3 月 19 日(特許公報発行日)
5. 倉田良一, 赤川隆, 川崎浩由, Ni ボール、Ni 核ボール、はんだ継手、フォームはんだ、はんだペースト, (日本国) 特許第 5510623 号, 2014 年 6 月 4 日(特許公報発行日)
6. 川崎浩由, 近藤 茂喜, 池田篤史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 核ボール、はんだペースト、フォームはんだ、フラックスコート核ボールおよびはんだ継手, (日本国) 特許第 5534122 号, 2014 年 6 月 25 日(特許公報発行日)
7. 川崎浩由, 西野友朗, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, 平尾浩彦, 田阪淳, OSP 処理銅ボール、はんだ継手、フォームはんだ、およびはんだペースト, (日本国) 特許第 5576004 号, 2014 年 8 月 20 日(特許公報発行日)
8. 川崎浩由, 近藤 茂喜, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, Cu 核ボール、はんだ継手、フォームはんだ、およびはんだペースト, (日本国) 特許第 5585750 号, 2014 年 9 月 10 日(特許公報発行日)
9. 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 銅ボール、Cu 核ボール、はんだ継手、はんだペースト、およびフォームはんだ, (日本国) 特許第 5585751 号, 2014 年 9 月 10 日(特許公報発行日)

10. 川崎浩由, 赤川隆, 小池田佑一, 池田篤史, 佐々木優, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, N i ボール、N i 核ボール、はんだ継手、はんだペースト、およびフォームはんだ, (日本国) 特許第 5585752 号, 2014 年 9 月 10 日(特許公報発行日)
11. 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, C u 核ボール、はんだペーストおよびはんだ継手, (日本国) 特許第 5590259 号, 2014 年 9 月 17 日(特許公報発行日)
12. 赤川隆, 川崎浩由, 松井和彦, 小池田佑一, 佐々木優, 山崎裕之, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, A g ボール、A g 核ボール、フラックスコート A g ボール、フラックスコート A g 核ボール、はんだ継手、フォームはんだ、はんだペースト、A g ペースト及び A g 核ペースト, (日本国) 特許第 5590260 号, 2014 年 9 月 17 日(特許公報発行日)
13. 川崎浩由, 橋本知彦, 池田篤史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, はんだ材料及びはんだ継手, 国際公開番号 WO2014/207897, 2014 年 12 月 31 日(国際公開日)
14. 川崎浩由, 近藤 茂喜, 池田篤史, 岡田弘史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, C u 核ボール、はんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手, (日本国) 特許第 5652560 号, 2015 年 1 月 14 日(特許公報発行日)
15. 川崎浩由, 赤川隆, 池田篤史, 佐々木優, 山崎裕之, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, フラックスコートボール、はんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手, (日本国) 特許第 5652561 号, 2015 年 1 月 14 日(特許公報発行日)
16. 川崎浩由, 西野友朗, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, 平尾浩彦, 田阪淳, C u 核ボール、はんだ継手、フォームはんだおよびはんだペースト, (日本国) 特許第 5680773 号, 2015 年 3 月 4 日(特許公報発行日)
17. 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 金属球の製造方法、接合材料及び金属球, (日本国) 特許第 5692467 号, 2015 年 4 月 1 日(特許公報発行日)

18. 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, Cuカラム、Cu核カラム、はんだ継手およびシリコン貫通電極, (日本国) 特許第 5733486 号, 2015 年 6 月 10 日(特許公報発行日)
19. 川崎浩由, 山崎裕之, 六本木貴弘, 萩原崇史, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, フラックスコートボール、はんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手, (日本国) 特許第 5773106 号, 2015 年 9 月 2 日(特許公報発行日)
20. 川崎浩由, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, はんだ材料、はんだ継手およびはんだ材料の製造方法, (日本国) 特許第 5807733 号, 2015 年 11 月 10 日(特許公報発行日)
21. 服部貴洋, 川崎浩由, 岡田弘史, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, はんだ材料、はんだペースト、フォームはんだ、はんだ継手、およびはんだ材料の管理方法, (日本国) 特許第 5846341 号, 2016 年 1 月 20 日(特許公報発行日)
22. 川崎浩由, 西野友朗, 六本木貴弘, 相馬大輔, 佐藤勇, 川又勇司, はんだ材料、はんだ継手およびはんだ材料の検査方法, (日本国) 特許第 5850199 号, 2016 年 2 月 3 日(特許公報発行日)

## 謝辞

本論文の作製にあたり、終始暖かいご指導とご鞭撻を賜りました九州工業大学大学院工学府物質工学専攻 柘植顕彦教授、荒木孝司准教授に深甚なる感謝を表します。

本論文をご査読頂き、有益なご教示、ご助言を賜りました九州工業大学工学府物質工学専攻 横野照尚教授、清水陽一教授、九州工業大学工学府先端機能システム工学専攻 美藤正樹教授に厚く感謝致します。

本研究の実施の機会および便宜を与えてくださいました千住金属工業株式会社 長谷川永悦代表取締役会長、鈴木良一代表取締役社長、川又勇司常務取締役、佐藤勇常務取締役、野沢岩男栃木事業所長、大竹基之総務本部統括部長、萩原崇史フラックス製造研究部ゼネラルマネージャー、相馬大輔ボール製造研究グループゼネラルマネージャーに心から感謝致します。

研究にご協力頂いた、四国化成工業株式会社 平尾浩彦様、田阪淳様、HONEYWELL ELRCTRONIC MATERIALS Brett M. CLARK 博士、IBM TJ WATSON RESEARCH CENTER Michael S. GORDON 博士、九州工業大学工学府物質工学専攻 豊瀬泰司様、構造有機化学研究室および超分子化学研究室の学生の皆様、同校機器分析センターの皆様、千住金属工業株式会社の開発技術部、先端技術部および法務知的財産室の皆様に大変お世話になり、心より感謝致します。